

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie Industrielle



*Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention
Du Diplôme Master en Chimie Industrielle
Option : Technologie des Matériaux*

**Etude de l'adsorption en mélange de deux
colorants cationiques sur des billes gélifiées à
base d'une montmorillonite pontée à
l'aluminium et d'alginate.**

Réalisé par :

M^{elle} FAIZA BOUAICHA

Dirigé par :

Mr M. LEZEHARI
Mr O. BOURAS

Blida, Septembre 2011.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو حول اختبارات الامتزاز اثنتين من الأصباغ (ملون أصفر 28 و ملون أخضر) على جيل جديد من الكريات الهلامية (EMIC-AI) و هذا باستخدام خليط من الوحل المعمد و هلام الصوديوم . في البداية ، قمنا بدراسة كل من هذه الأصباغ على حده لتقييم تأثير : وقت التلاصق ، التركيز الأولي ، درجة الحموضة على قدرة إمتزاز الكريات ، ثم قمنا بدراسة إمتزاز هذه الأصباغ مثنى (BJ28/MV) على الكريات الهلامية . في النظام البسيط المكون من صبغ واحد أظهرت الدراسة أن وقت الالتصاق 3 إلى 4 ساعات كافية لتحقيق حالة من التوازن شبه المستقر . تظهر النتائج بصفة عامة أنها متوافقة مع نموذج إمتزاز التوازن _ اثنتين ، كما أنها تتوافق مع نموذج الانتشار داخل الجزيئات في بداية المنحنى فقط . النتائج المتحصل عليها تظهر أن إمتزاز الأصباغ على حده تزداد بزيادة التركيز الأولي و درجة الحموضة ، كما أنها تتوافق مع نموذج hcildnuerF . في النظام الثنائي ، قوة حركية الصبغ MV باتجاه الكريات بقيت أعلى مقارنة بصبغ BJ28 ، كما أن نموذج frodneihS متوافق مع امتزاز التوازن ثنائي الأصباغ . الكلمات المفتاحية : وحل معمد ، امتزاز ، ملون أصفر 28 ، ملون أخضر .

ABSTRACT

The main objective of this study concerns the adsorption tests of two dyes basic models: Basic Yellow 28 (JB28) and malachite green (MG) on a new generation of gel beads (CIME-AI) based on mixtures of pillared clays and sodium alginate.

Initially, in single-component systems, the study focused on the kinetics and adsorption isotherms of two dyes to examine the effect of contact time, initial concentration, and pH of the solution on the adsorption capacity of the beads. Subsequently, the competitive adsorption of binary pair (JB28/VM) of gel beads was examined. In single-component systems, the kinetic study showed that a contact time of 3 to 4 hours is sufficient to achieve a state of pseudo-equilibrium adsorbate adsorbent. In addition, the overall results show that experimental data are well described with the model of pseudo-second order while the intraparticle diffusion model comes only at the beginning of the curve.

Experimental results show that the adsorption of two dyes increases when the initial concentration and pH of the solution increase.

The results of adsorption isotherms also show that the balance adsorption is represented by the Freundlich model.

In binary system, strong affinities to the VM ball remains higher compared to that of JB28 and the application model Sheindorf described in a manner acceptable to the equilibrium adsorption of two dyes.

Keywords: Pillared clay, adsorption, Basic Yellow 28, Green Malachite.

RESUME

L'objectif principal de cette étude concerne les tests d'adsorption de deux colorants basiques modèles: le Jaune Basique 28 (JB28) et le Vert Malachite (VM) sur une nouvelle génération de billes gélifiées (CIME-AI) à base de mélanges d'argiles pontées et d'alginate de sodium.

Dans un premier temps, en systèmes monocomposés simple, l'étude a porté sur la cinétique et les isothermes d'adsorption des deux colorants pour évaluer l'effet du temps de contact, de la concentration initiale, et du pH de la solution sur la capacité adsorptionnelle des billes. Par la suite, l'adsorption compétitive en système binaire du couple (JB28/VM) sur billes gélifiées a été examinée. En système monocomposé simple, l'étude cinétique a montré qu'un temps de contact de 3 à 4 heures est suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre adsorbant-adsorbat. De plus les résultats montrent globalement que les données expérimentales sont bien décrites avec le modèle de pseudo- deuxième ordre alors que le modèle de diffusion intraparticulaire s'approche uniquement au début la courbe. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'adsorption des deux colorants augmente lorsque la concentration initiale et le pH de la solution augmentent. Les résultats isothermes d'adsorption montrent aussi que l'équilibre adsorptionnelle est bien représenté par le modèle de Freundlich.

En système binaire, de fortes affinités de VM en vers les billes restent le plus élevée par rapport à celle de JB28 et que l'application du modèle de Sheindorf décrit d'une manière acceptable les équilibres d'adsorption des deux colorants.

Mots clés: argile pontée, adsorption, Jaune Basique 28, Vert Malachite.

Remerciements

En premier lieu, je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a guidé tout au long de ce travail et rendu possible la réalisation de mon Projet de Fin d'Etudes.

Je remercie mon promoteur M^r Mouloud L'EZEHARI, qui m'a toujours aidé par ces précieux conseils, sa compréhension et sa patience.

Je remercie mon co_promoteur Monsieur Omar Bouras Maître de conférence à l'Université Saad DAHLAB de Blida pour ses encouragements dans les périodes de doute et un peu difficiles.

A tous les enseignants et enseignantes du primaire à l'université qui m'ont accompagné durant tout ce périple et donné le meilleur d'eux-mêmes pour aller de l'obscurité à la lumière : pour acquérir le savoir. Mes remerciements les plus profonds.

Je remercie également tous les amis de ma promotion qui m'ont aidés directement ou indirectement à la réalisation de ce travail

... Merci à Tous et pour Tout.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes très chères parents qui n'ont pas cessés de prier pour moi ; pour
ses affections et ses amours, et qui m'ont aidait et m'encourageait
beaucoup durant mes études.*

Mes frères.

Mes sœurs.

Toute la famille.

Mes très chers amis et mes collègues son exception

Ma promotion 2010

*A tous ce que j'ai en l'honneur de connaître tout au long de mon cursus
universitaire*

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

FAIZA

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Caractéristiques structurales des alginate selon. (a)- chaîne de conformation ; (b)- distribution des blocs.	2
Figure 1.2 : Représentation schématique de la formation d'egg-box .	3
Figure 1.1 : Structure de la montmorillonite	10
Figure 1.2 : Structure de la kaolinite	11
Figure 1.3. Méthode de préparation des argiles pontées	12
Figure.2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonite (CIM-Al).	18
Figure.2.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifiées	19
Figure 2.2 : Spectres d'absorption dans le visible des colorants utilisés (A): Système monocomposé simple ; (B) : Système binaire.	23
Figure 2.3 : Courbe d'étalonnage des colorants utilisés. (A) : VM à $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$; (B) : JB28 à $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$	24
Figure 3.1 : Photographie numériques des billes gélifiées humides (à droite): CIME-Al ; (à gauche) : alginate de calcium (AC)	31
Figure 3.2: Spectres IRTF des billes gélifiées (AC, CIME-Al) et la poudre (CIMP-Al) étudiées.	33
Figure 3.3: Effet de pH sur l'adsorption du VM et JB28 par les billes gélifiées (CIME-Al), $C_0 = 100 \text{ mg/g}$; $m = 1,5 \text{ g}$; $T = 22^\circ\text{C}$, $r = 3$.	34
Figure 3.4: Cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les billes (AC et CIME-Al) et la poudre (CIM-Al) à $\text{pH} = 6,1$; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{Billes}} = 1,5 \text{ g}$ (A) : Vert malachite ; (B) : JB28	36
Figure 3.5: Cinétiques d'adsorption du Jaune basique 28 sur les billes (CIME-Al) pour différentes concentration à $\text{pH} = 6,1$; $m_{\text{Billes}} = 1,5 \text{ g}$;	38
Figure 3.6: Application du modèle de diffusion intra-particulaire dans l'adsorption des deux colorants sur les billes (AC, CIME-Al) et la poudre CIM-Al.	43
Figure 3.7: Isothermes d'adsorption des deux colorants sur les billes gélifiées (CIME-Al , AC) et CIMP-Al , $T = 22^\circ\text{C}$, $r = 3$ et $\text{pH} = 6,1$ et $C_0 = 100 \text{ mg/L}$.	45
Figure 3.8 : Photographies numériques des billes gélifiées. (à droite): avant adsorption du VM et JB28 ; (à gauche) : après adsorption	46

Figure 3.9 : Cinétiques d'adsorption des colorants pour différents rapports en concentrations initiales.	49
(A): la concentration de vert malachite est constante (100 mg/L) et on fait varier la concentration de jaune basique.	
(B) : la concentration de jaune basique est constante (100 mg/L) et on fait varier la concentration de vert malachite	
Figure 3.10 : Isothermes d'adsorption du JB28 en mélange binaire à pH= 6,7 sur des billes gélifiées CIME-Al. (A) : VM ; (B) : JB28.	51
Figure 3.10 : Modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants en mélange binaire sur les billes (CIME-Al) en utilisant le modèle de Freundlich modifié par Sheindorf à pH =6,7 ; (A) : VM ; (B) : JB28	54
Tableau.2.1 : Conditions opératoires de préparation de la solution pontante (PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique.	18
Tableau 2.2 : Caractéristiques des colorants utilisés	21
Tableau 2.3: Conditions expérimentales utilisées dans la cinétique d'adsorption compétitive Des deux colorants.	25
Tableau 2.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH.	26
Tableau 2.5: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux colorants.	27
Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées	31
Tableaux 3.2 : Résultats relatifs à la cinétique d'adsorption des deux colorants sur les billes (CA et CIME-Al) et la poudre CIMP-Al pour différentes concentrations.	39
Tableaux 3.3 : Constantes cinétiques d'adsorption du vert malachite pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.	40
Tableaux 3.4 : Constantes cinétiques d'adsorption du Jaune Basique 28 pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.	40
Tableau 3.5 : Résultats d'application du modèle de diffusion intra-particulaire du JB28 et VM	42
Tableau 3.6 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich	47
Tableau 3.7 : Paramètres de Freundlich modifié obtenus pour les différents rapports massiques du JB28.	52
Tableau 3.8 : Paramètres de Freundlich modifié obtenus pour les différents rapports massiques du VM.	53

Introduction

L'utilisation massive des colorants synthétiques dans le secteur industriel, particulièrement celui du textile, a engendré une pollution de l'environnement aqueux par le rejet de ses effluents dans les rivières. De ce fait, ils peuvent conduire par voie de conséquence à une destruction importante de la faune et de la flore. Cependant ces substances toxiques ont pu être réduites à des doses non dangereuses voire éliminées grâce, d'une part à une législation rigoureuse et d'autre part, aux traitements chimiques mis en œuvre antérieurement: les échanges ioniques, les procédés de floculation/coagulation, les procédés d'adsorption sur différents supports, les procédés biologiques et plus récemment la dégradation par les radiations UV et par les procédés d'oxydation avancées.

Dans les procédés par adsorption, les argiles pontées ou modifiées possèdent de bonnes propriétés adsorptionnelles et sont largement utilisées dans l'élimination de polluants organiques et inorganiques cationiques. Certains problèmes se posent néanmoins lorsqu'on veut utiliser ces matériaux comme adsorbants et en particulier dans leur mise en œuvre avec des difficultés de séparation vis-à-vis de l'eau traitée. L'encapsulation au sein des billes de biopolymères permet de pallier à ce problème. L'alginate est l'un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents notamment ceux à base de calcium. Les propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de billes utilisables en procédés.

L'étude des billes gélifiées à base de mélange d'argile pontée/alginate est réalisée au département de chimie industrielle de la faculté des sciences de l'ingénieur à l'université Saad Dahlab (Blida) dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat de Mouloud Lezehari et finalisé au laboratoire GRESE (Groupement de Recherches Eau-Sol et Environnement) à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges (France) et d'un mémoire de magister de Hamidouche Sabiha (Hamidouche, 2008) sous la direction du docteur Omar Bouras.

Plusieurs classes de billes sphériques gélifiées de différentes tailles et différents mélanges (argile pontée/alginate) ont été préparées, caractérisées et utilisées directement sous forme humide dans l'adsorption en solution aqueuse du pentchlorophenol, de la safranine et du cadmium.

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes proposés de préparer des billes sphériques gélifiées à base d'argile pontée et d'alginate de sodium. L'objectif principal réside dans leur éventuelle utilisation dans le traitement par adsorption discontinu de deux colorants en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires issus des industries textiles et de tanneries en Algérie.

Ce mémoire est composé de 3 chapitres.

Dans le chapitre 1, est présentée une synthèse bibliographique plus ou moins riche actualisée relative aux argiles pontées et à l'encapsulation des différents supports solides ainsi que leurs applications dans le domaine de traitement des eaux usées.

Le chapitre 2 présente la préparation des matériaux précurseurs employés. Le protocole de préparation et caractérisation physique et chimique des billes gélifiées sont ensuite présentées. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption de deux colorants en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires par les billes gélifiées de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Le chapitre 3 est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus relatifs à l'application de ces nouveaux supports gélifiés dans les tests d'adsorption de deux colorants en systèmes monocomposés simples et en mélanges binaires.

Enfin une conclusion de l'étude est exposée.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Les alginates

1.1.1 Généralités

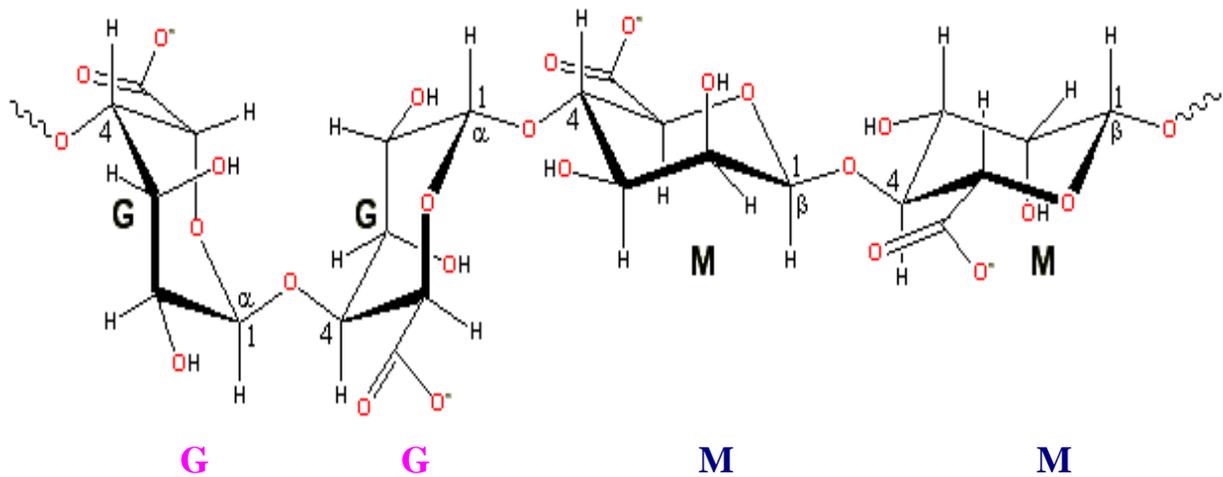
Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du XIX^{ème} siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Leur production industrielle s'est développée ensuite aux USA dans les années 1930. L'alginate est un des biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans le secteur agro-alimentaire et l'industrie pharmaceutiques [1] car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant, formation de biofilms.

1.1.2 Structure générale

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique [2]. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en ManA appelée bloc M, une fraction riche en GulA appelée G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure 1.1).

L'alginate est présent dans la matrice de la paroi cellulaire [3]. Il est produit dans toutes les algues brunes [4] rencontrées principalement dans *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, ainsi que *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, et *Turbinaria*.

(a)



(b) **MMMM GMGGGGMGM GGGGGGMMGMGMGM**

Figure 1.1 : Caractéristiques structurales des alginate selon :

(a)- chaîne de conformation

(b)- distribution des blocs

1.1. 3 Mécanisme de gélification

Les propriétés de gélification des alginate sont basées sur leur affinité pour certains ions et leur capacité à se lier à ces ions de façon sélective et coopérative.

La gélification des alginate, induite par des ions divalents, résulte de la capacité de ces composés à former des liaisons ioniques accompagnées de changements conformationnels.

Quand des ions divalents tels que Ca^{2+} sont introduits dans une solution d'alginate de sodium, un réseau expansé se forme. Cet agencement original est appelé structure en boîte à oeufs ou "egg-box" (Figure.1.2) dans laquelle les œufs représentent les ions.

Le mécanisme mis en jeu est le suivant: les ions divalents tels que le calcium établissent des ponts entre des fonctions carboxyliques portées par les chaînes voisines.

Pour des raisons de stéréochimie, ce mécanisme ne concerne que les blocs polyguluroniques. La conformation ruban plat de l'acide polymannuronique ne permet pas de complexer le calcium et les ions calcium se lient donc préférentiellement aux blocs G. Il a été démontré que ce phénomène est facilité si le bloc guluronate excède 20 résidus.

Pour ce qui est des blocs mannuronates, aucune coopérativité ou changement conformationnel n'ont été mis en évidence quelle que soit la longueur de la chaîne.

La rigidité des gels d'alginate est donc fonction du rapport de l'acide mannuronique à l'acide guluronique des produits commerciaux. De telles substitutions de Na^+ par Ca^{2+} conduisent à des gels fragiles. Les caractéristiques physico-chimiques de ceux-ci dépendent alors du type d'alginate et du mode d'introduction des ions divalents. Outre le calcium, d'autres ions divalents peuvent être utilisés. L'affinité des alginates pour les métaux terrestres alcalins étant la suivante: $\text{Mg} \ll \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

Ainsi, le baryum et le strontium remplissent mieux l'alvéole que le calcium.

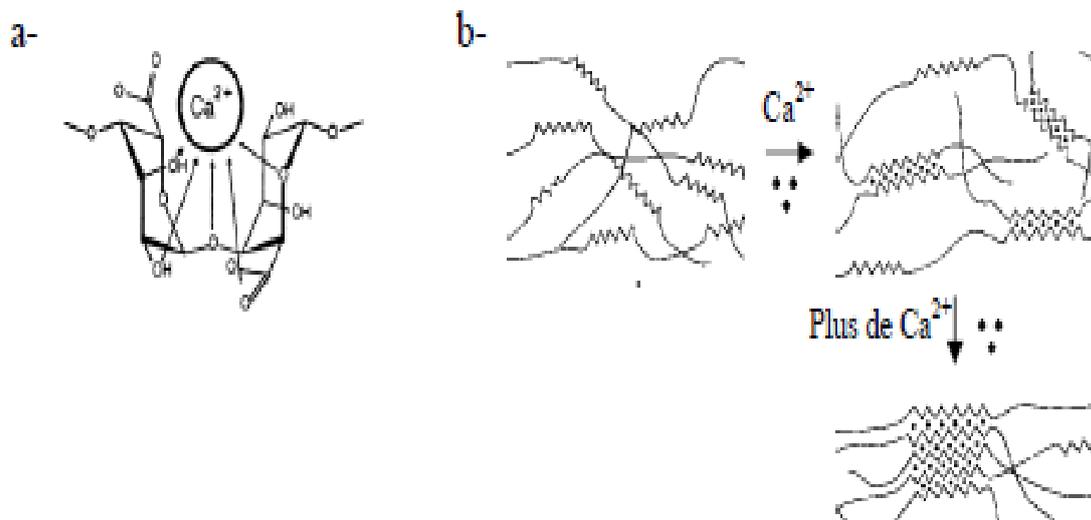


Figure 1.2 : Représentation schématique de la formation d'egg-box. a) site de liaison des ions Ca^{2+} dans les monomères guluroniques (G). b) formation des « egg-boxes » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium (Ca^{2+}).

1.1.4. Techniques de gélification

On distingue en fait trois techniques de gélification.

1.1.4. 1. Gélification externe ou par diffusion:

C'est la technique la plus simple. Elle est mise en œuvre à température ambiante.

Le procédé consiste à verser goutte à goutte une solution d'alginate dans une solution contenant du calcium libre. La gélification de l'alginate est immédiate à la périphérie de la

goutte. Des échanges peuvent ensuite se produire entre l'intérieur et l'extérieur de la gouttelette.

Quand l'alginate joue le rôle de matrice immobilisante, on aura recours à cette technique de gélification. Par conséquent, on utilise principalement cette méthode dans la fabrication de billes, films et fibres; ce principe est mis à profit pour réaliser des encapsulations d'enzymes ou bactéries [5].

L'inconvénient de cette méthode est la non uniformité du produit obtenu: la concentration en alginate décroît de la surface au centre du gel.

Néanmoins, on peut contrôler l'homogénéité maximale qui sera obtenue en utilisant des alginates de haut poids moléculaire avec de fortes concentrations aussi bien en ions gélifiants que non-gélifiants; on peut également améliorer l'homogénéité en ajoutant du chlorure de sodium.

1.1.4. 2. Gélification interne :

Dans cette technique, le calcium est présent dans la masse du produit et réagit avec l'alginate suivant une cinétique contrôlée. Elle a lieu, tout comme pour la méthode précédente, à température ambiante. Pour obtenir un gel d'alginate homogène, il convient de piéger le calcium du milieu. Une fois le calcium piégé, l'alginate peut se dissoudre. Ensuite, un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour donner un gel. La source de calcium est principalement du sulfate deshydraté dans les systèmes à pH neutre et du phosphate dicalcique dans les systèmes à pH acide. Dans les systèmes acides, c'est le pH acide qui permet de solubiliser et d'ioniser le calcium [6].

La cinétique peut être contrôlée en jouant sur la taille des particules et l'abaissement du pH avec la glucono-o-lactone par exemple. Dans les systèmes neutres, un séquestrant du calcium est utilisé pour réagir avec celui-ci avant l'alginate. La présence de séquestrant permet d'homogénéiser les solutions avant la gélification.

1.1.4. 3. Gélification par refroidissement:

Tous les constituants nécessaires à la gélification (alginate, source de calcium, séquestrant) sont mélangés à chaud. L'organisation du gel se met en place au refroidissement. Le gel n'est pas thermoréversible mais il est moins sujet à la synérèse que les gels mis en oeuvre à froid [8].

1.1.5. Les propriétés des gels d'alginate.

1.1.5.1. Solubilité

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques [7].

Trois paramètres essentiels déterminent et limitent la solubilité des alginates dans l'eau:

- Les constantes de dissociation des monomères d'acide mannuronique et guluronique sont respectivement 3.38 et 3.65.

La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères.

Une chute brutale du pH va entraîner la précipitation des molécules d'acide alginique, alors qu'un ajout progressif de protons va permettre de former un gel d'acide alginique.

On note que pour des valeurs de pH faibles la solubilité dépend des séquences constituant le polymère, selon l'ordre suivant:

Séquences GG < séquences **MM** < séquences MG

- La force ionique du milieu: tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur le déploiement de la pelote statistique mais aussi sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée [9].

- La présence ou non d'ions favorisant la gélification: la dureté de l'eau (reflétant la charge en ions calcium) a ainsi une grande importance.

En dessous d'une certaine teneur en ions calcium, seuls 1 à 3% des alginates vont être retrouvés en solution.

Dans les milieux riches en calcium libre, la dissolution nécessitera alors la présence d'un agent complexant. L'acide alginique et les sels de métaux divalents (alginate de calcium) ou trivalents sont insolubles, excepté l'alginate de magnésium. Les alginates de sodium, potassium, ammonium sont solubles à froid [7].

1.1.5.2. Viscosité

On s'intéressera ici plus particulièrement à la viscosité des alginates en solution.

Les alginates commercialisés peuvent être dissous dans de l'eau chaude ou froide pour obtenir

des solutions dont la viscosité s'étend de quelques centipoises à plusieurs centaines de centipoises [12].

La viscosité va dépendre de la concentration du polymère et de sa masse moléculaire: plus celles-ci augmentent, plus la viscosité croît.

La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution obtenue [9].

1.1.5. 3. Stabilité des alginates

Une poudre sèche d'alginate de sodium a une durée de conservation de plusieurs mois si elle est stockée au sec, au frais et à l'abri de la lumière.

Par contre, un acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires du fait de l'existence de dégradations catalytiques intramoléculaires.

Ainsi, la viscosité d'une solution d'un même alginate peut être très diminuée dans une courte période du fait de l'existence de phénomènes de dégradation.

De plus, les alginates étant des substances naturelles, beaucoup de microorganismes sont capables de les digérer.

Pour ce qui est du pH, la dégradation est minimale autour de la neutralité. Néanmoins, même autour de la neutralité, la dégradation peut être observée: la plupart des algues brunes contiennent des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate. Ceux-ci représentent une contamination dans la plupart des alginates commerciaux. La dégradation des alginates en solutions peut être diminuée en réduisant la quantité de phénols présents: ceci est possible en les rendant insolubles avant extraction par ajout de formaldéhyde.

1.1.5. 3. 1. Influence de la température

Les gels d'alginates sont thermo-irréversibles [7].

La viscosité des solutions d'alginate diminue quand la température augmente, mais si la haute température n'est pas maintenue longtemps, ce phénomène sera réversible.

On observera une dépolymérisation partielle si les solutions sont exposées à une température excessive ou une température plus modérée pendant une longue période.

Les alginates dépolymérisés ont alors un comportement rhéologique presque Newtonien (tension de cisaillement proportionnelle à la vitesse de cisaillement; viscosité constante quel que soit le cisaillement).

1.1.5. 3. 2. Influence du pH

Dans le cas de l'acide alginique, la viscosité est indépendante du pH si celui-ci est de 5 à 10, mais en dessous de 4.5, la viscosité augmente jusqu'à ce que le pH atteigne 3, moment où l'acide alginique insoluble va précipiter.

A pH très basique, l'alginate de sodium forme un gel. L'alginate de propylène glycol est soluble et stable entre pH 2 et 3 mais pas au-dessus de pH 6.5.

1.1.6 Applications dans le traitement des eaux

Des alginates ont été largement utilisés en médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines). Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des alginates, pour une application dans le domaine de la dépollution des eaux.

C'est ainsi que, Aysun Ergene et al. [10] ont encapsulé deux biomasses (*Scenedesmus quadricauda*) ; l'une activée et l'autre inactive dans les alginates, qu'ils ont utilisé dans l'élimination de deux colorants (Brilliant Blue R (CI 61200, Reactive Blue 19, RBBR) en solution aqueuse. L'effet des paramètres (Le pH et la température) sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'au conditions (pH = 2, T = 30 °C et une concentration de 150 mg/L), les capacités d'adsorption de la biomasse activée et inactive encapsulées sont respectivement de l'ordre de 46 et 48 mg/L alors que les données de cinétiques expérimentales suivent le modèle de deuxième ordre.

En 2008, Charlene Choro [11] ont étudié la dégradation du 2-Aminobenzothiazole par la biomasse (*Rhodococcus rhodochrous*) encapsulée par l'alginate et par la biomasse en poudre. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du colorant sur les billes de composition (8%) est beaucoup plus importante par la biomasse encapsulée en comparaison avec la biomasse en poudre.

Pour leur part, Gurusamy Annadurai et al. [12] ont effectué des tests d'adsorption du colorant (Rhodamine GG) sur un adsorbant à base de charbon actif encapsulé dans l'alginate. Plusieurs paramètres (notamment la concentration du colorant, le pH et la température) ont été examinés afin d'évaluer l'efficacité de ces sphères gélifiées qui se sont avérées efficaces.

Dans un autre travail, Y. Jodra et F. Mijaangos [13] se sont intéressés à la préparation d'un adsorbant à base de charbon actif et d'alginate de sodium, qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du phénol. Par la suite, ils ont conclu que la cinétique d'adsorption du phénol sur le gel mixte est contrôlée par la diffusion du phénol dans la sphère gélifiée. Dans ce cas, le processus peut être décrit par le coefficient de diffusion effectif de phénol dans la phase gel.

Vincent Rocher et al. [14] ont préparé des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules magnétiques et du charbon actif qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange). Différentes formulations ont été testées en modifiant les quantités de matériaux précurseurs ainsi que le mode de réticulation de l'alginate. Les résultats ont montré que les billes préparées se sont avérées efficaces pour l'adsorption de colorants notamment le bleu méthylène.

En 2010, Mouloud Lezehari et al. [15] ont préparé des billes d'alginate à base d'argile pontée à l'aluminium qu'ils ont utilisé dans l'adsorption d'un colorant (safranine). Les effets des paramètres pH, rapport massique (argile pontée/alginate) et concentration initiale sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'aux conditions (pH = 6,7 ; rapport massique de 1,71 et concentration initiale de 100 mg/L), la capacité d'adsorption des billes préparées est de l'ordre de 260 mg/g.

1.2. Structure et modification des argiles

1.2.1. Description des argiles

1.2.1.1. Définition des argiles

Les argiles sont des matières naturelles, très abondantes, constituées d'un groupe complexe formé de plusieurs minéraux dont la taille des grains est inférieure à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$). Les argiles les plus utilisées résultent de la désintégration physique ou mécanique de certaines roches (volcaniques et/ou sédimentaires) ayant subi des transformations chimiques [16]. Ces minéraux sont rarement purs et sont souvent associés à des phases cristallines, comme le quartz, la calcite, l'oxyde de fer, la dolomite et le gypse. En raison de leur structure et texture, certains matériaux argileux comme les smectites se caractérisent par un comportement hydrophile qui se traduit souvent par des phénomènes de gonflement, de plasticité, de dispersion et d'hydratation [17].

1.2.1.2. Structure des argiles

Les minéraux argileux qui sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) ont des structures phylliteuses particulières et se distinguent par leur nature chimique. Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est le résultat de la superposition de couches tétraédriques de silice notées (T) et de couches structurales octaédriques d'hydroxydes d'aluminium ou de magnésium notées (O). Dans une couche tétraédrique (SiO_2), l'ion silicium Si^{4+} est placé au centre d'un tétraèdre entouré de quatre atomes d'oxygène. Dans une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou de magnésium $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, le cation (Al^{3+} , Mg^{2+}) est entouré d'un octaèdre d'ions hydroxydes OH^- . Les différentes espèces argileuses se distinguent, non seulement, par le nombre d'association de ces couches, mais aussi, par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue ainsi trois types d'association de feuillets [18,19]

- Feuillet de type 1:1 : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (famille de la kaolinite) ;
- Feuillet de type 2:1 : ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (famille des micas) ;
- Feuillet de type 2:1:1 : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à présenter uniquement la structure des deux argiles les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux à savoir : la montmorillonite et la kaolinite.

1.2.1.2.1. Structure de la montmorillonite

D'après Hofmann et Marshall [20,21], la structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite [$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]. Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient [$\text{Si}_4\text{Al}_3^{+} (2-x)\text{Mg}_2^{+}\text{X}(\text{OH})_2$] du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure 1.1).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancée par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de l'argile. Par ailleurs, le nombre de

couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique.

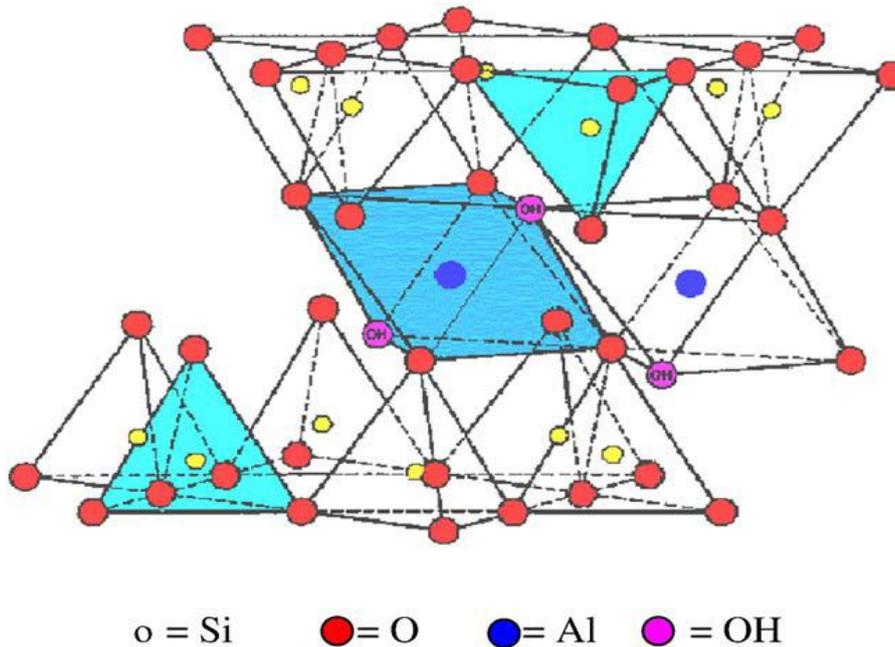


Figure 1.1 : Structure de la montmorillonite [21]

1.2.1.2.2. Structure de la kaolinite

Les kaolinites sont des minéraux argileux qui sont constitués par un empilement de feuillets identiques de type 1 :1 et se caractérisant par une formule structurale idéale comme le montre la Figure 1.2. Les feuillets élémentaires d'épaisseur (0,71 nm) sont constitués d'une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'aluminium liées entre elles par des arêtes communes.

Les deux tiers des atomes du plan commun entre les structures octaédrique et tétraédrique sont des atomes d'oxygène, qui assurent la jonction entre les deux couches. Le tiers restant est composé d'ion hydroxyles [22].

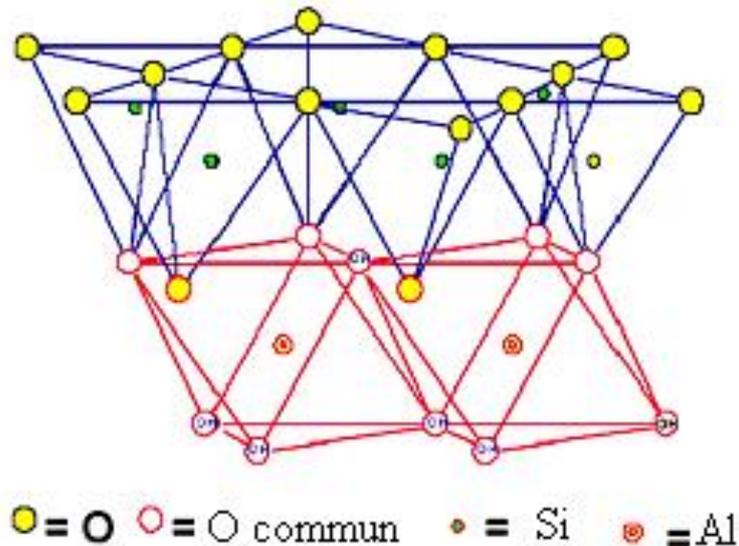


Figure 1.2 : Structure de la kaolinite [21]

Les cristaux qui ont une morphologie assez régulière se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, parfois allongées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020). Les dimensions des cristaux varient sensiblement puisque leurs diamètres sont compris entre 0,04 et 5 μm et leurs épaisseurs entre 10 et 200 nm. Les faces latérales portent généralement des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$, susceptibles de dissociation amphotérique en fonction du pH.

1.2.2. Argiles modifiées

Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèse. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par deux différentes méthodes chimiques à savoir : intercalation et pontage et activation chimique [21].

1.2.2.1. Intercalation et pontage

L'intercalation est définie comme étant l'insertion de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans la région intercalaire d'un minéral argileux. La séparation entre les feuillets (espace interfoliaire) peut être maintenue stable et dépend du type et des conditions de l'intercalation.

Les polycations métalliques les plus fréquemment utilisés comme agents intercalants des argiles sont des hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que les ions des éléments Al, Ti, Cr et Fe [23-24].

Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels (inorgano-argileux) qui se caractérise par des stabilités thermiques élevées, des surfaces microporeuses développées et de fortes acidités a connu, ces dernières années, une très large application dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption des micropolluants inorganiques (métaux en particulier).

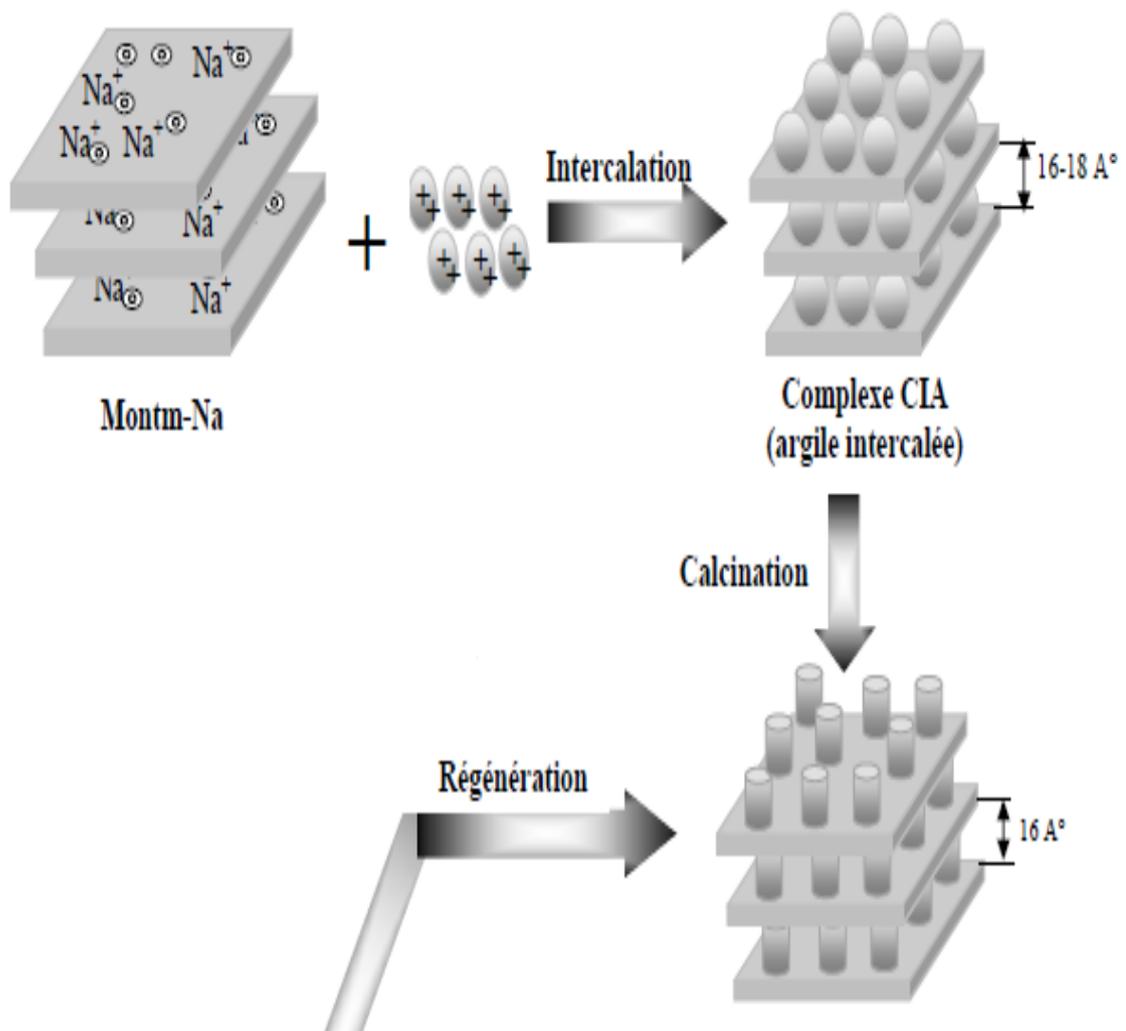


Figure 1.3. Méthode de préparation des argiles pontées [25].

1.2.2.2. Activation

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique et/ou chimique. Dans une activation chimique, on utilise généralement le carbonate de sodium ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique.

Ce type d'activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessite d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées. L'activation acide des argiles suivie d'un traitement thermique induit généralement des modifications dans les propriétés de surface de minéraux argileux ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption de ces matériaux [26,27].

Dans ce même contexte, Christidis et al. [28] ont rapporté que le traitement de la bentonite avec l'acide chlorhydrique crée de nouveaux pores à la surface et provoque une augmentation de la surface spécifique de ces argiles d'environ cinq fois.

1.2.3. Utilisation des argiles pontées en adsorption

Nous donnons dans ce qui suit un aperçu bibliographique des différents travaux effectués sur l'application des complexes (CIM-AI), essentiellement dans le domaine de traitement des eaux colorées.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Vinod et al. [29] ont étudié l'adsorption de trois colorants basiques (bleu de méthylène, crystal violet et rhodamine B) sur des acides humiques immobilisés dans l'argile pontée (HA-PILC). Les résultats obtenus ont montré que la matrice HA-PILC s'est avéré très efficace en comparaison avec celle PILC et que le processus d'adsorption est fonction du pH. .

De leur côté, Boubberka et ces collaborateurs [30] ont orienté leurs travaux essentiellement vers l'adsorption de colorant acide (Supranol Yellow 4GL) sur une bentonite naturelle algérienne intercalée par des polycations d'aluminium et insérée par des molécules tensioactives neutres. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats en milieu acide qu'ils ont attribué au caractère hydrophile des matrices préparées.

Les travaux de Shaobin.W et Ariyanto [31] sur l'adsorption compétitive en batch d'un mélange de colorant (malachite) et du Pb sur les zéolites naturelles ont permis de mieux comprendre l'effet du soluté sur l'ordre de la cinétique d'adsorption. Il a été montré, en effet, que la cinétique d'adsorption de chaque soluté seuls (Pb^{2+} ou malachite) est de premier ordre et l'adsorption est de type diffusionnelle avec une seule étape pour le Pb et à deux étapes pour le colorant.

Dans un autre laboratoire, N. BarkaA et al. [32] ont étudié la Dégradation photo catalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO_2 -Supporté. Les paramètres (pH, temps de contact, température) pour l'élimination des colorants ont été étudiés et optimisés.

Des études effectuées très récemment par Bouras et al. [33], relatives à l'étude des effets des acides humiques AH sur l'adsorption du pentachlorophénol PCP par deux complexes organo-inorgano-argileux à base de fer (COIA-Fe) et d'aluminium (COIA-Al), ont montré globalement que la rétention de molécules de PCP dans des systèmes binaires (PCP/AH) sont fortement dépendantes du pH. Par ailleurs, il a été montré que l'adsorption du PCP à pH6 diminue dans le même sens que le rapport molaire PCP/AH. A titre comparatif, les quantités de PCP adsorbées par le support COIA-Fe sont 2,5 fois supérieures à celles obtenues par la matrice COIA-Al.

Dans le même laboratoire et à la même période, Zermane et al. [34] ont effectué des études, à différents pH, sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du jaune basique 28 (JB28) et 4-nitrophénol (4-NP) sur la matrice COIA-Fe. Pour les systèmes monocomposés simples, il a été montré que la capacité d'adsorption de chaque adsorbat augmente dans le même sens que le pH. En revanche pour les systèmes binaires (JB28, 4NP), il a été montré particulièrement que la rétention des molécules du 4-NP s'accroît lorsque la concentration du colorant JB28 dans le mélange augmente par effet synergétique.

Pour sa part, Cheknane [35] s'est intéressé à granuler ces mêmes argiles pontées à l'aluminium en poudre (COIAP-Al) en utilisant un agent liant sous forme de silicone. Dans sa préparation, il a utilisé la méthode de granulation humide à haut taux de cisaillement en examinant différents paramètres notamment la concentration du liant, le rapport liquide/solide et la

vitesse de la roue sur les propriétés des granulés préparés. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en mélanges binaires du jaune basique 28 (JB28) et du vert malachite.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

2.1. Préparation des adsorbants

2.1.1. Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al)

L'argile utilisée est un lot de bentonite naturelle du gisement de Maghnia fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux, Alger).

Les différentes opérations de traitement préliminaire de la bentonite à travers l'homoionisation sodique, la préparation de la solution pontante (PCBA) fournissant des polycations hydro-aluminiques $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, l'intercalation de l'argile homoionique par les polycations d'aluminium, sont résumés et schématisés par l'organigramme dans la Figure 2.1.

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes inorgano-montmorillonites (CIMP-Al) sont optimisées antérieurement par Bouras et al. [36; 25] ; et résumés dans le Tableau 2.1.

Dans ce qui suit, nous désignerons par CIMP-Al la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium. Ce solide microporeux préparé au laboratoire (CIMP-Al) a été caractérisé et décrit par [25 ; 33].

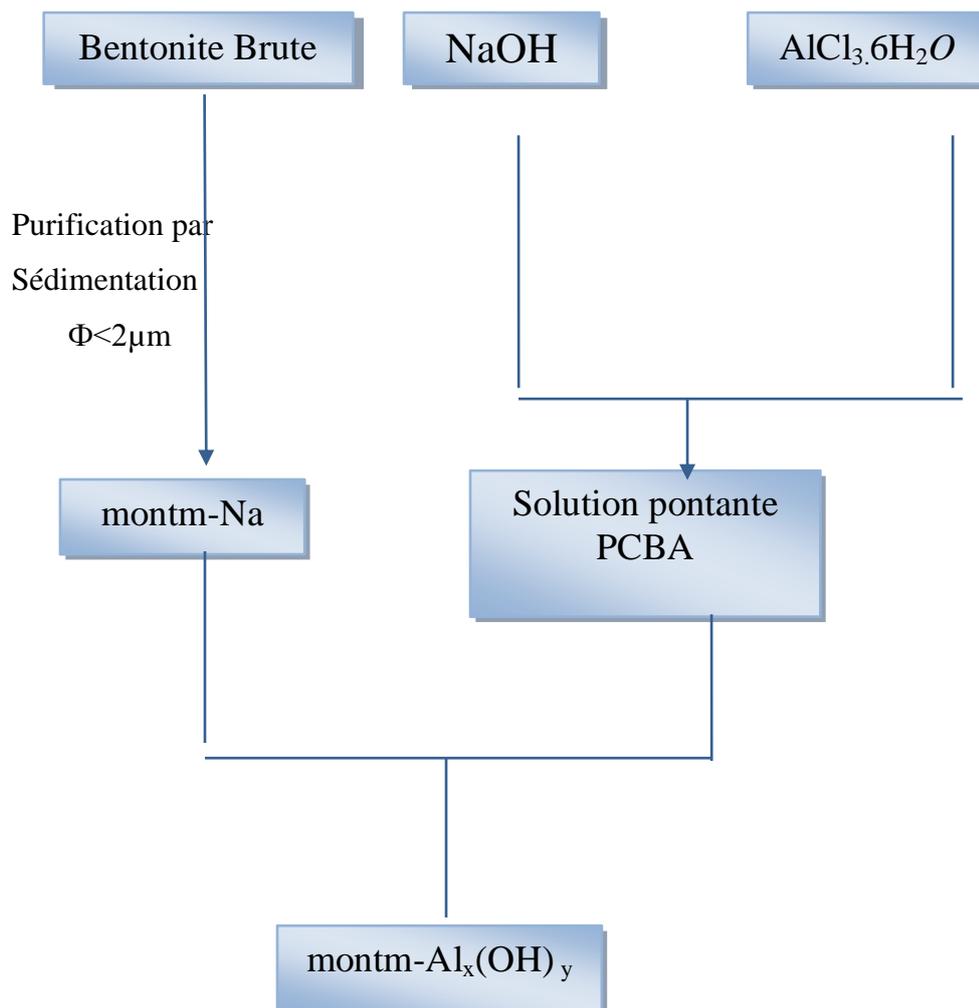


Figure.2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al).

Tableau.2.1 : Conditions opératoires de préparation de la solution pontante (PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique.

PCBA	Intercalation de la montmorillonite sodique
<ul style="list-style-type: none"> - [NaOH] = 0.22 M. - Rapport molaire : OH/Al = 2 - Concentration finale : [Al]_f = 0.5 M. - Temps de vieillissement : 48 h. 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m) - Rapport molaire ([Al]/montm-Na) = 4 mmol/g

2.1.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées à base des complexes inorgano- montmorillonites et d'alginate (CIME-AI).

Pour la préparation des billes gélifiées argile pontée-alginate, un gramme (1g) d'alginate de sodium est ajoutée à 100 mL d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à l'homogénéisation. Par la suite, trois grammes d'argile pontée à l'aluminium en poudre sont alors ajoutés lentement dans la suspension qui est maintenue sous agitation rapide. Pour former les billes, le mélange argile pontée - alginate est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0.1 M) sous agitation magnétique faible (Figure 2.2). Après 24h de contact, les billes obtenues sous formes sphériques de diamètre 2,5 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium [15].

Nous avons préparé les billes d'alginate contenant les complexes inorgano-montmorillonites sont appelées **CIME-AI** et sont alors dites gélifiées humides. Des billes témoins d'alginate de calcium ne contenant pas l'argile pontée (appelées **AC**) ont été synthétisées, elles aussi, en suivant le même protocole.

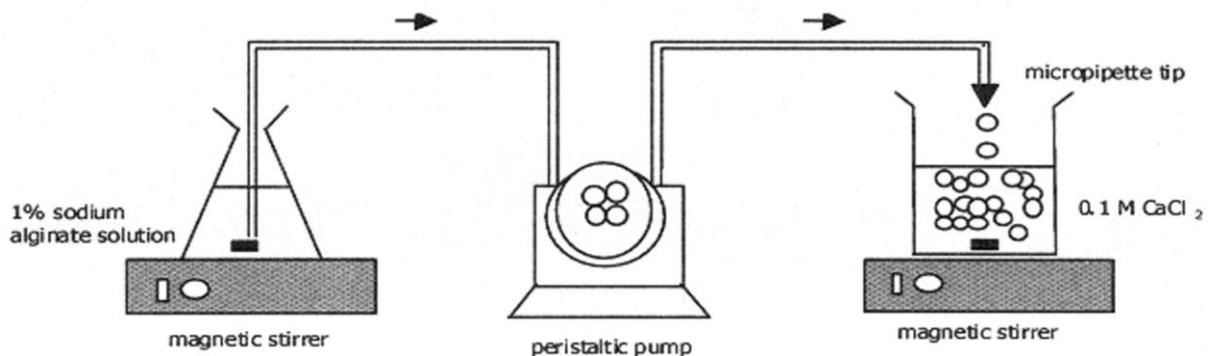


Figure.2.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifiées.

2.2. Méthodes et techniques de caractérisation

2.2.1. Mesure de la Densité

La mesure de la densité réelle des billes d'alginate a été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique.

La méthode de déplacement volumétrique consiste à peser une quantité (m) de billes d'alginate humides puis les mettre dans une éprouvette graduée. L'augmentation du volume après l'ajout des billes a été mesurée et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume.

2.2.2. Teneur en eau

Des échantillons de billes d'argile pontée - alginate humides sont pesés et mis dans l'étuve à 40 °C jusqu'à 24 heures. La teneur en eau est calculée par la formule suivante :

$$X \% = (m_0 - m_f) \times \frac{100}{m_0} \quad (2.1)$$

Où,

m_0 : représente la masse initiale des billes humides en g.

m_f : représente la masse finale des billes séchées en g.

2.2.3. Etude des billes gélifiées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

Les billes d'argile pontée- alginate préparées ont été analysées spécifiquement par la spectroscopie IRTF afin de localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base.

Les analyses par IRTF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF de marque (SHIMADZU, série : FTIR-8900). Les échantillons ont été séchés à 105° C pendant 48 heures puis broyés finement et conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure (rapport KBr/billes séchées de 1-2 % en poids).

2.3. Application à l'adsorption

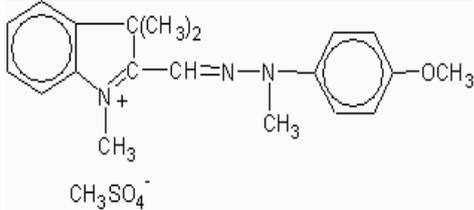
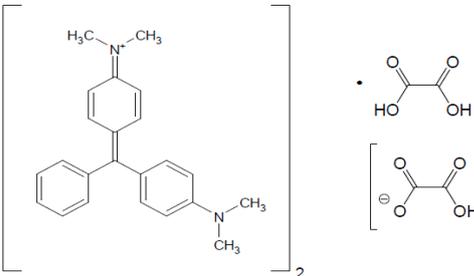
2.3.1 Choix des polluants organiques

Pour évaluer l'efficacité des nouveaux supports adsorbants, sous formes de billes gélifiées à base de mélanges d'argiles pontées à l'aluminium et d'alginate dans le traitement des eaux usées, deux colorants basiques ont été choisis comme molécules modèles. Il s'agit du Jaune Basique 28 (JB28) et du Vert Malachite (VM).

Les études ont été réalisées en régime discontinu (adsorption en système monosoluté simple et en mélange binaire). Le choix de ces deux molécules résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes.

Les principales caractéristiques de ces deux colorants ainsi que leurs formules semi-développées sont regroupées dans le Tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.2 : Caractéristiques des colorants utilisés

Code	Structure moléculaire	λ_{\max} (nm)	pKa	Masse molaire g.mol^{-1}
Jaune Basique28 (JB28)		455	9,5	433
Vert Malachite (VM)		618	12,5	420

2.3.2 Méthodes de dosage

Toutes les solutions de JB28 et VM sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1 g.L^{-1} à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. Elles sont renouvelées toutes les semaines.

Les deux colorants basiques JB28 et VM sont dosés par spectrophotomètre UV visible (SHIMADZU-1700) aux longueurs d'onde appropriées λ_{max} . En effet, le traçage des spectres d'absorption entre 200 et 800 nm permet de déterminer les longueurs d'onde du maximum d'absorption du Jaune Basique 28 (455 nm) et du Vert Malachite (618 nm) (Figure 2.2). Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement afin d'éviter toute dégradation éventuelle des colorants.

Nous avons établi ainsi des courbes d'étalonnages dans les quelles nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en Jaune Basique 28 (JB28) et du Vert Malachite (VM) (Figure 2.3).

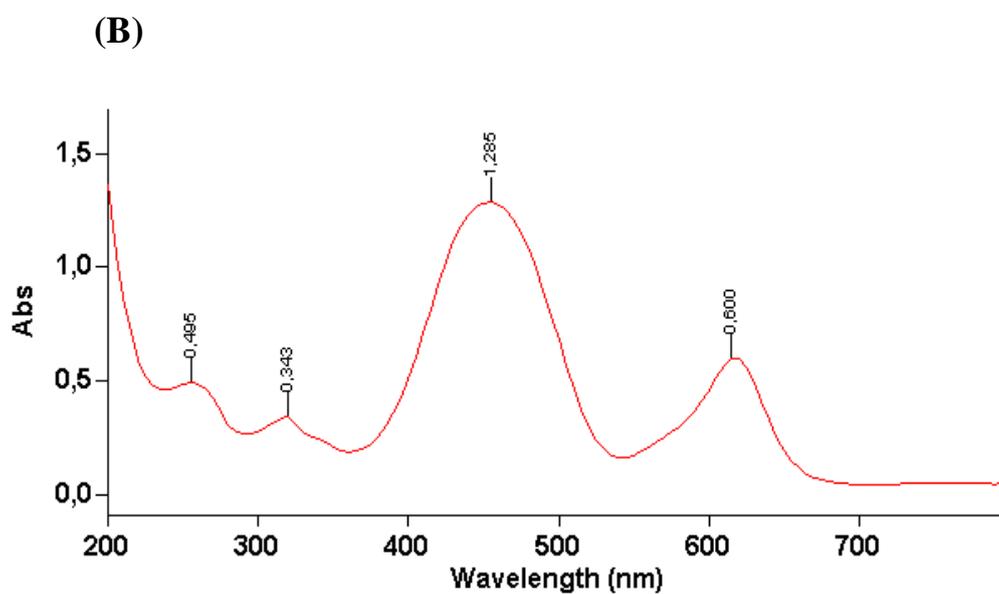
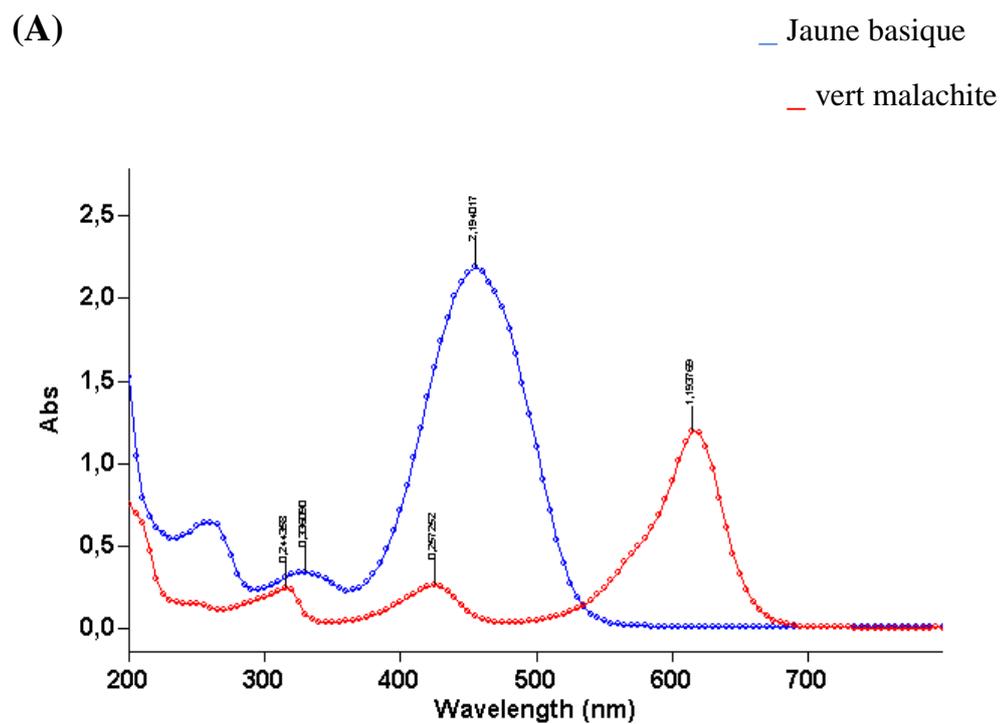


Figure 2.2 : Spectres d'absorption dans le visible des colorants utilisés ;
(A) : Système monocomposé simple ; (B) : Système binaire.

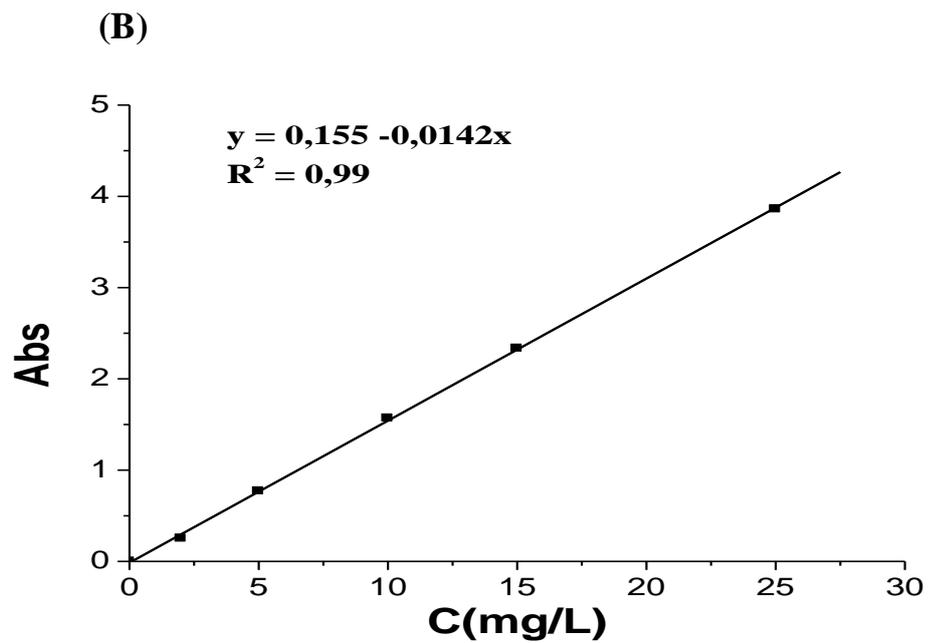
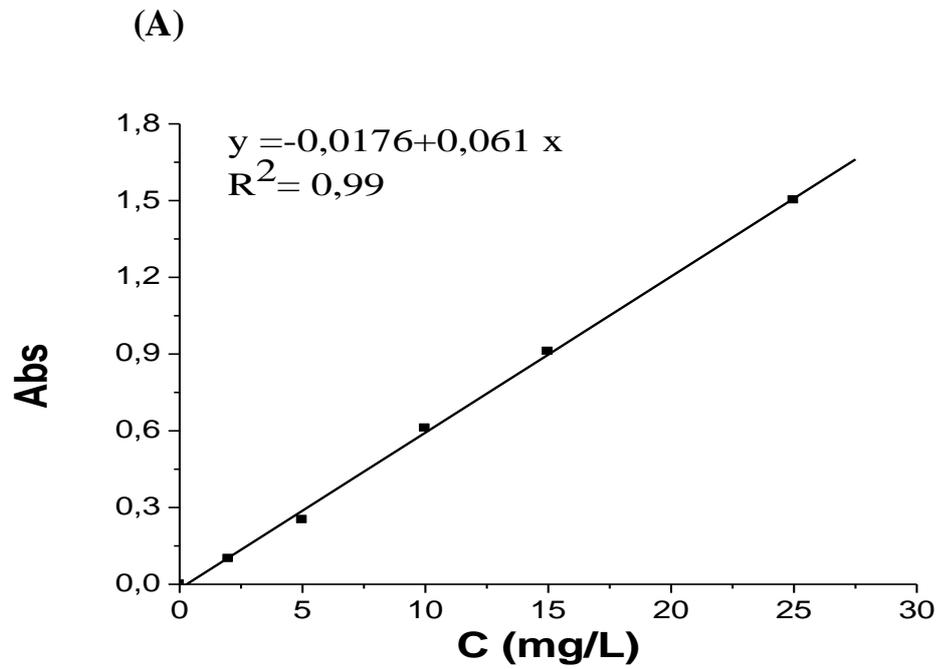


Figure 2.3 : Courbes d'étalonnage des colorants utilisés.
(A) : VM à $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$; (B) : JB28 à $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$

2.3.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption

2.3.3.1. Cinétiques

L'étude expérimentale de la cinétique d'adsorption des deux colorants basiques par les billes gélifiées (CIME-AI) est déterminée en réacteur discontinu aussi bien pour les systèmes monocomposés simples que pour les systèmes binaires. Le principe expérimental de ce protocole consiste à préparer plusieurs flacons en verre sombre de 250 mL fermés à bouchons, contenant tous des mêmes masses (1,5 g) de billes d'alginate humides auxquelles sont ajoutés séparément des mêmes volumes de 100 mL de la solution polluante de concentration initiale fixe.

L'ensemble est placé sur une table oscillante (B.Braun.Meisangen AG, type : 850) fonctionnant à 200 cpm à une température ambiante. Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 8 heures de contact. Après filtration, les solutions des deux colorants basiques JB28 et VM sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de la cinétique d'adsorption compétitive des deux colorants sont regroupées dans le Tableau 2.3 suivant :

Tableau 2.3: Conditions expérimentales utilisées dans la cinétique d'adsorption compétitive Des deux colorants.

Concentration [JB28] (mg/L) fixe	100	100	100
Concentration [VM] (mg/L)	50	100	150
Rapport massique $r = (JB28/VM)$	2	1	2/3
pH	6,7	6,7	6,7
Concentration [VM] (mg/L) fixe	100	100	100
Concentration [JB28] (mg/L)	50	100	150
Rapport massique $r = (JB28/VM)$	1/2	1	3/2
Rapport (AP/AS)	3/1	3/1	3/1
Température (°C)	22	22	22
Taille des billes (mm)	2,5	2,5	2,5

La cinétique d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_t = f(t, C_0)$$

Où (2.2)

Q_t : représente la quantité de colorant à l'instant t par unité de masse de solide (en mg.g^{-1}).

2.3.3.2. Influence du pH

Dans un premier temps, les expériences d'adsorption des deux polluants sont menées au pH d'auto équilibre pour les billes d'alginate (CIME-AI). Dans un second temps, l'influence du pH de la solution sur l'adsorption des deux colorants basiques JB28 et VM est réalisée en faisant varier le pH de 3 à 8. L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte avec quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie de notre étude sont données dans le Tableau 2.4 suivant :

Tableau 2.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence du pH.

Paramètres	JB28	VM
$C_0 \text{ mg.L}^{-1}$	100 ¹	100
T°C	22	22
pH	[3 à 8]	[3 à 8]
V (mL)	100	100
$m_{\text{billes humides}} \text{ (g)}$	1,5	1,5
Temps d'agitation (h)	24	24
Rapport (A.P/A.S)	3/1	3/1
Taille des billes (mm)	2,5	2,5

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes selon la relation suivante:

$$Q_e = f(pH) \quad (2.3)$$

$Q_e \text{ (mg /g)}$: représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre

2.3.3.3. Equilibre d'adsorption

Les capacités d'adsorption des billes gélifiées (CIME-AI) pour les deux colorants basiques sont déterminées en réacteur discontinu aussi bien pour les systèmes monocomposés simples que pour les systèmes binaires. Le principe expérimental de ce protocole consiste à

placer une masse de billes humides (variant entre 0 à 100 mg) dans des flacons en verre sombre contenant des volumes identiques de 100 mL de la solution polluante de concentration initiale fixe. Ces flacons sont fermés hermétiquement et soumis à des vitesses d'oscillation de 200 coups par minute à la température ambiante (22°) à l'aide d'un secoueur mécanique de type (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).

Après un temps de contact moyen de 24 h, des échantillons représentatifs de l'eau à analyser sont ensuite prélevés. Après filtration, les solutions sont ensuite analysées par spectrophotométrie UV-Visible selon la méthode décrite précédemment.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'adsorption compétitive des deux colorants sont regroupées dans le Tableau 2.5 suivant :

Tableau 2.5: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux Colorants.

Concentration [JB28] (mg/L) fixe	100	100	100
Concentration [VM] (mg/L)	50	100	150
Rapport massique $r = (JB28 / VM)$	2	1	2/3
pH	6,7	6,7	6,7
Concentration [VM] (mg/L) fixe	100	100	100
Concentration [JB28] (mg/L)	50	100	150
Rapport massique $r = (JB28/VM)$	1/2	1	3/2
Temps d'équilibre (heures)	24	24	24
Température (°C)	22	22	22
Taille des billes (mm)	2,5	2,5	2,5

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$Q_e = f(C_e) \quad (2.4)$$

2.4. Modélisation de l'adsorption

2.4.1. Modélisation des cinétiques

2.4.1.1. Modèle de pseudo second ordre

Développé par Y.S. Ho et G. McKay en 1998 [37] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (2.5)$$

La forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (2.6)$$

Q_e (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.

K_2 (L/mg.temps) : constante de vitesse

2.4.1.2. Modèle de diffusion intraparticulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Weber et al. [38] ont montré que la quantité adsorbée du soluté varie en fonction de la racine carrée de t (équation 2.7).

$$Q_t = K_d .t^{1/2} \quad (2.7)$$

Où

k_d est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

2.4.2 Modélisation des équilibres du soluté en système simple

2.4.2.1 Le modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [39]. Ces sites ainsi que leur densité

obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés,
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante: n

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad (2.8)$$

Le coefficient K_f donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que $1/n$ est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$) [41].

2.4.2.2. Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant [41].

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé,
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.9)$$

où

Q_m représente la capacité maximale d'adsorption et K_L correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption.

2.4.3. Adsorption compétitive en systèmes multi-composés

De nombreux modèles ont été proposés, non seulement pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés, mais surtout pour évaluer les modifications des capacités maximales d'adsorption [42 ; 43]. Ces modèles qui sont purement théoriques dérivent le plus souvent des relations d'équilibre pour les systèmes monocomposés simples.

L'application des différents modèles de compétition existants nécessite préalablement la détermination des paramètres d'équilibre comme q_{mi} et $K_{L,i}$ (paramètres de l'isotherme de Langmuir) ou $K_{f,i}$ et $1/n_i$ (paramètres de l'isotherme de Freundlich) de chaque adsorbat présent en solution. C'est pourquoi ces modèles ne sont utilisables que pour les composés obéissant individuellement à l'isotherme en solution monocomposé simple.

L'objectif de ce paragraphe est donc de présenter les modèles les plus communément cités dans la littérature scientifique ainsi que les bases théoriques sur lesquelles ils reposent.

2.4.3. 1. Modèle compétitif de Freundlich

Ce modèle compétitif qui dérive directement de l'équation de Freundlich a été développé et utilisé par Sheindorf et al. [45]. Ces auteurs ont présenté l'équation compétitive de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_i = K_i C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{1/n_i-1} \quad (2.10)$$

où

K_i , $1/n_i$: représentent les constantes de Freundlich du composé i en systèmes monocomposés simples ; N : représente le nombre de composés présents dans le mélange et a_{ij} : coefficient de compétition.

Dans ce contexte, certains auteurs [43 ; 46] ont observé une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les concentrations d'équilibres calculées par ce modèle pour plusieurs mélanges binaires utilisés.

Néanmoins, cette relation nécessite de nombreuses expériences afin de déterminer les coefficients a_{ij} , qui décrivent l'inhibition de l'adsorption du composé i par le composé j .

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Résultats de la caractérisation des billes gélifiées CIME-AI

Le Tableau 3.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de tailles, de densité et teneur en eaux. Ainsi, des photographies numériques de billes préparées sont présentées dans la Figure 3.1.

Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

Types de billes gélifiées	Densité (g/cm ³)	Teneur en eaux (%)	Diamètre (mm) [36]	Rapport massique AP/AS
AC	1,018	96,20	2,38 ± 0,12	-
CIME-AI	1,046	94,10	2,52 ± 0,11	3/1

Au vu du tableau, nous constatons que le diamètre moyen des billes composées uniquement de la matrice d'alginate seul (AC) est inférieur aux billes encapsulant de l'argile pontée (CIME-AI).

La densité des billes contenant de l'argile pontée est supérieure à celles des billes composées uniquement de la matrice d'alginate de calcium seul.

La teneur en eaux des billes humides obtenue est de l'ordre de 94 et varie peu avec la composition des billes.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.1 montrent que les billes gélifiées humides préparées sont toutes sphériques et de taille millimétrique.



Figure 3.1 : Photographie numériques des billes gélifiées humides
(à droite): CIME-Al ; (à gauche) : alginate de calcium (AC)

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des billes gélifiées de types (AC ; CIME-Al) ainsi que la poudre du complexe CIMP-Al sont présentés sur la Figure 3.2. De fortes et larges bandes à 3416 cm^{-1} sont observées dans toutes les sphères gélifiées.. Elles correspondent à la vibration de valence des groupements –OH caractéristiques des polysaccharides naturels et aux groupements OH attribué aux vibrations de déformation des molécules H_2O de la poudre CIMP-Al (Bouras, [25]).

Le spectre des billes gélifiées (CIME-Al) fait apparaître un ensemble de bandes à 1623 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} caractérisant la liaison carboxylate asymétrique/symétrique et à 1118 cm^{-1} caractérisant la vibration de liaison -C-O du groupe éther ; ces bandes sont attribuées à l'alginate.

Les bandes situées à 1020 cm^{-1} (vibration de liaison Si-O-Si) et à 510 cm^{-1} (liaison Si-O) peuvent être associées à la structure de la montmorillonite. D'après ces résultats, on peut donc en déduire qu'il n'y'a pas de réaction entre l'argile pontée et l'alginate. Ce dernier

conserve, en effet, ses principaux groupes fonctionnels. Par conséquent, le complexe CIME-Al est encapsulé avec succès dans la matrice d'alginate.

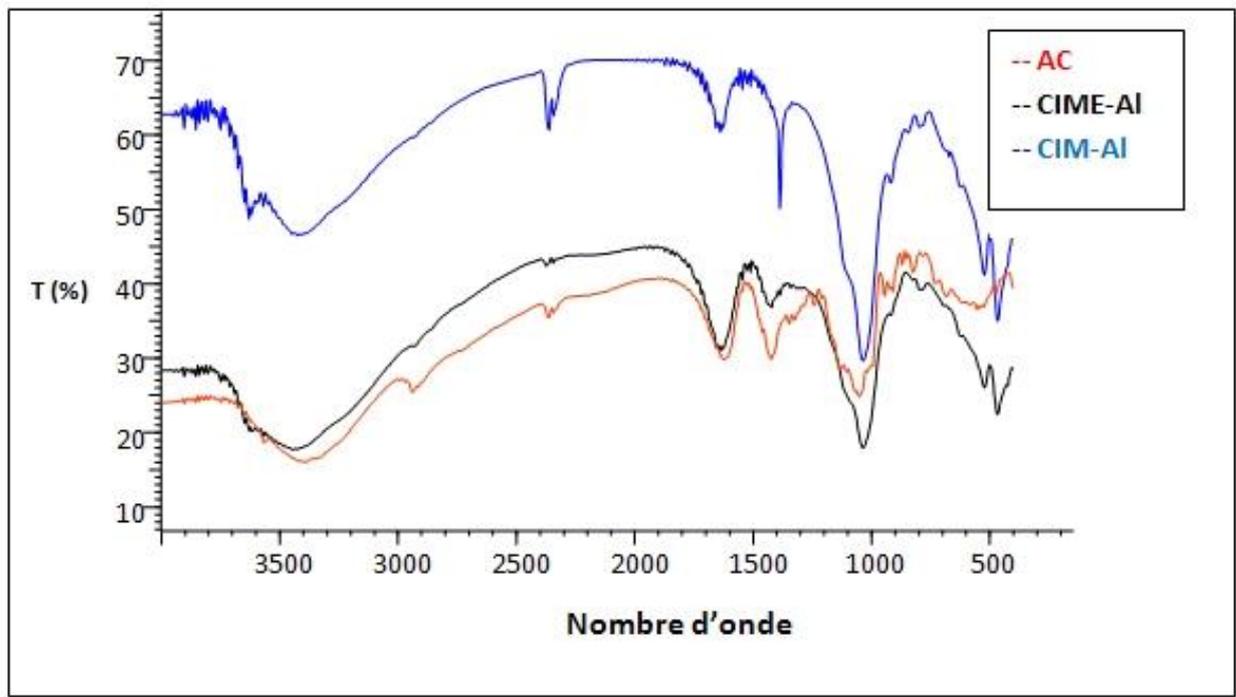


Figure 3.2: Spectres IRTF des billes gélifiées (AC, CIME-Al) et la poudre (CIMP-Al) étudiées.

3.2. Etude en réacteur discontinu de l'adsorption des deux colorants

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes proposé d'évaluer l'efficacité de cette nouvelle génération de billes gélifiées (CIME-Al) dans l'adsorption de deux colorants basiques modèles: le Jaune Basique 28 (JB28) et le Vert Malachite (VM).

Dans un premier temps, des tests d'adsorption, en réacteur discontinu et en systèmes monocomposés simples seront effectués. Les résultats attendus devraient permettre de mettre en évidence le comportement de ces nouveaux types de supports sous formes de billes (CIME-Al) envers chacun des deux colorants ciblés.

Par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à examiner l'adsorption compétitive en système binaire du couple (JB28/VM) sur les billes (CIME-Al).

3.2.1. Influence du pH

La Figure 3.3 présente les variations des quantités adsorbées des deux colorants (VM et JB28) à l'équilibre en fonction du pH du milieu.

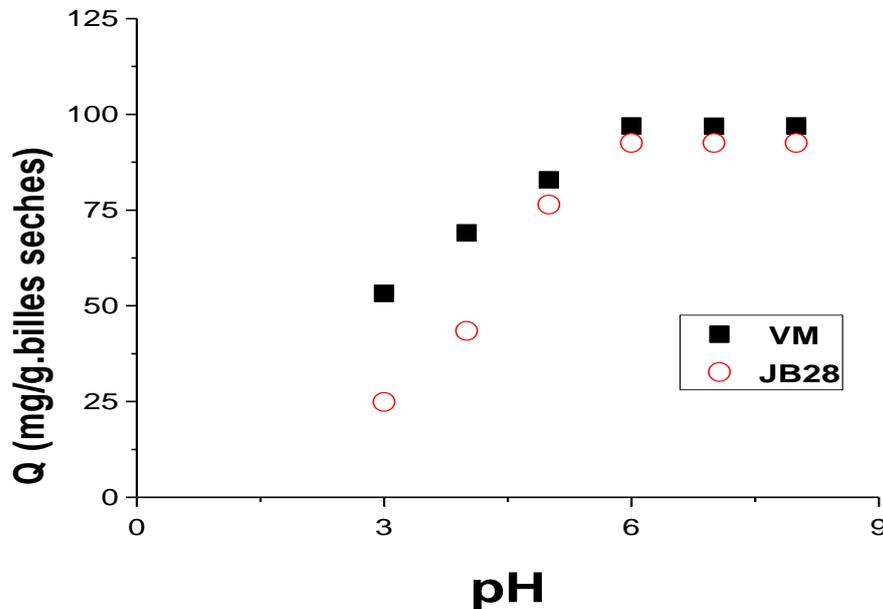


Figure 3.3: Effet du pH sur l'adsorption du VM et JB28 par les billes gélifiées (CIME-Al), $C_0 = 100 \text{ mg/g}$; $m = 1,5 \text{ g}$; $T = 22^\circ\text{C}$, $r = 3$.

Les courbes de cette Figure montrent que, pour le Vert malachite et le Jaune basique 28, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH.

Le point de charges nulles de l'argile pontée est de $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$ (Bouras. [25]). Ainsi donc pour des valeurs de pH supérieures à 5, la surface des particules de l'argile pontée se charge négativement. Pour des valeurs de pH inférieures à 5, la surface se charge positivement.

D'autre part, les groupements carboxyliques de l'alginate sont protonés aux pH inférieurs au pK_a ($\text{pK}_a = 4,2$ Lagoa et al. [47]). Pour des pH supérieurs au pK_a , les groupements carboxyles deviennent chargés négativement.

On peut expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du VM et JB28 avec l'augmentation du pH comme suit :

L'ajout des cations H^+ pour baisser le pH entraîne la neutralisation de la charge négative de l'argile pontée et les groupements carboxyliques de l'alginate. Ceci défavorise l'adsorption

des deux colorants cationiques en milieu acide. Par ailleurs, lorsque le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ et la charge de l'argile pontée ainsi que celles des groupements carboxyliques de l'alginate sont négatives ce qui favorise l'adsorption du VM et JB28.

3.2.2. Cinétiques d'adsorption

3.2.2.1. Résultats en systèmes monocomposés simples

Les courbes représentant les cinétiques d'adsorption du JB28 et du VM, obtenues sur les billes gélifiées CA et CIME-Al ainsi que celles obtenues sur l'adsorbant en poudre de type CIMP-Al, sont données sur les Figure 3.4.A. et 3.4.B. Ces courbes représentent la quantité adsorbée du colorant en fonction du temps pour une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} .

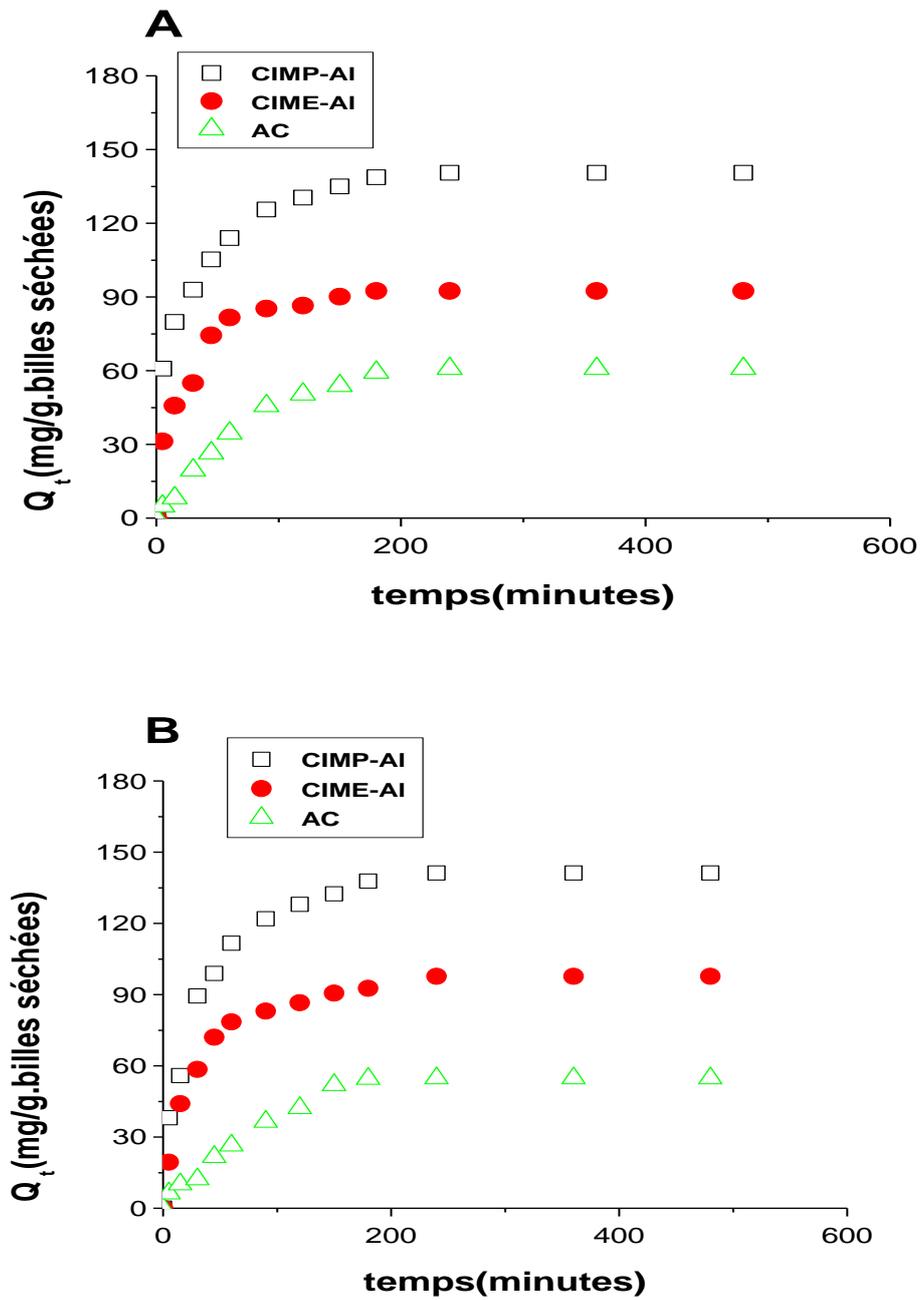


Figure 3.4: Cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les billes (AC et CIME-AI) et la poudre (CIMP-AI) à pH = 6,1 ; $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m_{\text{Billes}} = 1,5 \text{ g}$

(A) : Vert malachite ; (B) : JB28

Les résultats obtenus ont montré que :

L'allure des courbes met en évidence deux zones :

- La première partie des courbes révèle une adsorption rapide avec des rendements d'élimination de l'ordre de 80 % (vert malachite) et 76 % (jaune basique 28) atteints respectivement en 240 et 210 min. sur les billes (CIME-Al). A titre comparatif, cette adsorption augmente pour atteindre 98% de vert malachite et Jaune basique 28. sur la poudre du complexe CIMP-Al dès les 200 et 160 premières minutes respectivement. Tandis que sur les billes d'alginate AC, les temps de contact sont de 150 et 160 minutes correspondant à des éliminations d'environ 31 et 34 % respectivement pour JB28 et VM.
- Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

Le processus de rétention est réellement influencé par la concentration initiale. Les Figures 3.5 A et B présentent les évolutions des quantités adsorbées de colorant par les billes en fonction du temps de contact (t) pour les deux colorants à différentes concentrations initiales C_0 . Les résultats de cette étude sont représentés dans les Tableaux 3.2 et 3.3.

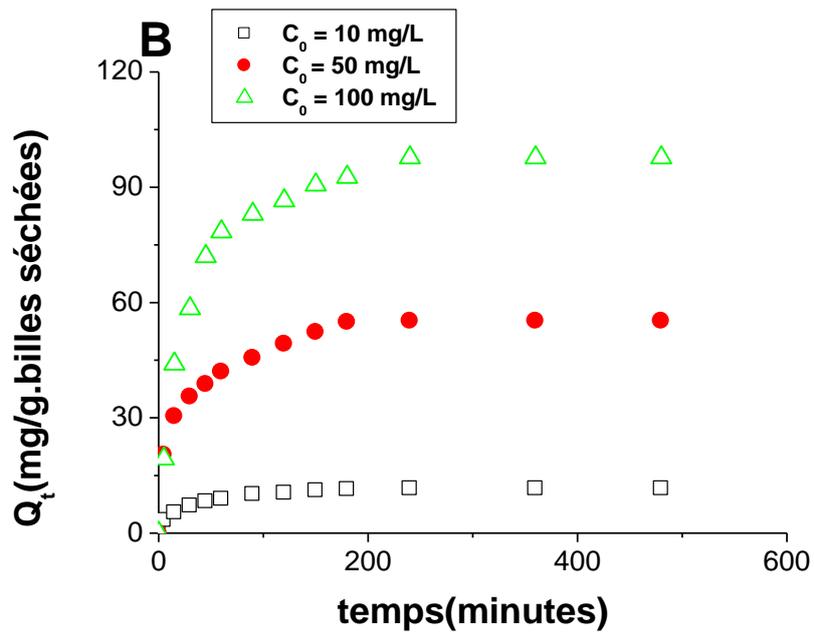
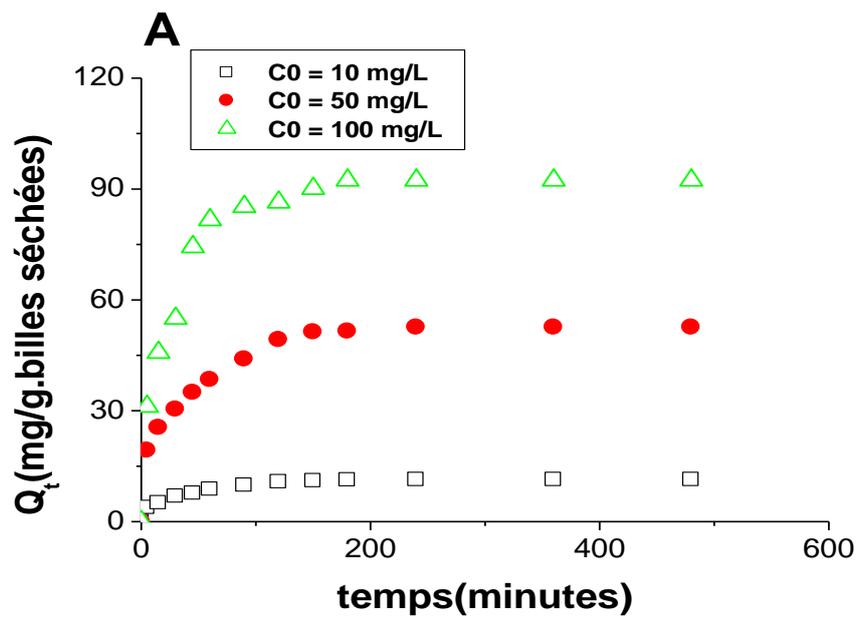


Figure 3.5: Cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les billes (CIME-Al) pour différentes concentrations à $\text{pH} = 6,1$; $m_{\text{Billes}} = 1,5$ g.

L'examen de ces courbes montre globalement que l'augmentation de la concentration initiale engendre une élévation de la quantité adsorbée du polluant. Les résultats des Tableaux 3.2 montre que les taux de rétention déjà importants pour les faibles concentrations continuent à augmenter jusqu'à l'apparition de plateaux indiquant la saturation. Ainsi donc pour le colorant vert malachite, le rendement d'élimination est de l'ordre de 95 % pour une concentration de 10 mg/L au bout de 130 minutes de contact. Il diminue à 91 % lorsque la concentration initiale est de 50 mg/L et à 80 % lorsqu'elle passe à 100 mg/L. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre support.

Tableaux 3.2 : Résultats relatifs à la cinétique d'adsorption des deux colorants sur les billes (CA et CIME-Al) et la poudre CIMP-Al pour différentes concentrations.

Support adsorbant	Vert malachite				Jaune basique 28			
	C ₀ (mg/l)	t _{eq} (min)	R (%)	Q _e (mg/g)	C ₀ (mg/l)	t _{eq} (min)	R (%)	Q _e (mg/g)
CIME-Al	10	130	95,48	11,57	10	140	93,44	11,32
	50	180	91,08	55,20	50	180	86,75	52,57
	100	240	80,60	97,70	100	210	76,23	92,39
CIMP-Al	100	200	98,95	141,21	100	160	98,36	140,51
AC	100	150	31,22	60,85	100	150	34,68	51,95

L'examen comparatif des courbes présentées dans les Figures 3.4 et 3.5 montre clairement que les deux colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis des solides adsorbants utilisés. Compte tenu des différences dans les structures moléculaires avec des solubilités, de polarités et des groupements fonctionnels différents, les quantités adsorbées à l'équilibre varient selon l'ordre séquentiel suivant : Jaune Basique 28 < Vert Malachite.

3.2.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

3.2.2.2.1. Modèle pseudo-deuxième ordre

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Nous avons utilisé, dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

L'ensemble des paramètres cinétiques ainsi que les coefficients d'ajustement déterminés sont exposés dans le Tableau 3.3 et 3.4 et schématisés par les Figures 1 et 2. (Annexe C et D).

Tableaux 3.3 : Constantes cinétiques d'adsorption du vert malachite pour le modèle du Pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Support adsorbant	C ₀ (mg /L)	pseudo-premier ordre		Pseudo-deuxième Ordre	
		K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K ₂ . 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
CIME-AI	10	0,055	0,81	4,6	0,99
	50	0,021	0,87	0,9	0,99
	100	0,014	0,96	0,45	0,99
AC	100	0,024	0,79	0,17	0,96
CIMP-AI	100	0,054	0,80	0,35	0,99

Tableaux 3.4 : Constantes cinétiques d'adsorption du Jaune Basique 28 pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Support adsorbant	C ₀ (mg/l)	pseudo-premier ordre		Pseudo-deuxième ordre	
		K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K ₂ . 10 ³ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
CIME-AI	10	0,103	0,29	4,900	0,99
	50	0,0213	0,72	0,978	0,99
	100	0,022	0,95	0,760	0,99
AC	100	0,0179	0,73	0,250	0,97
CIMP-AI	100	0,0097	0,97	0,409	0,99

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption relatives aux deux colorants individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo- deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation supérieure à 0,99 pour les billes CIME-Al et la poudre CIMP-Al. Tandis que sur les billes AC, les coefficients de corrélations sont égales à 0,97 et 0,96 respectivement pour le Jaune Basique 28 et vert malachite.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux observés par Vincent et al. [14] ; Mouloud Lezehari et al. [15] dans leurs travaux relatifs respectivement à l'élimination du bleu de méthylène par les billes gélifiées à base de charbon actif et de la safranine par les billes gélifiées à base d'argile pontée.

De plus, la constante de vitesse d'adsorption des deux colorants sur les billes d'alginate diminue dans le sens contraire de la concentration initiale. Elle montre une rétention assez rapide du JB28 par rapport au VM.

3.2.2.2.2. Modèle de diffusion intra-particulaire

L'expression de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$Q_t = K_d t^{1/2}$$

où

Q_t : représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg.g^{-1})

K_d : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2}$).

Les tracés de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ sont présentés sur la Figure 3.6. Dans tous les cas, nous notons que ces courbes présentent une partie initiale linéaire qui s'étend jusqu'à 70 à 80 % de l'équilibre (correspondant à la diffusion intra-particulaire) suivie par une seconde partie qui correspond à un plateau où la diffusion intra-particulaire diminue à cause de la faible concentration du soluté dans la solution. Les données obtenues correspondant à la partie linéaire de l'application de ce modèle sont regroupées dans le Tableau 3.10 suivant.

Tableau 3.5 : Résultats d'application du modèle de diffusion intra-particulaire du JB28 et VM

Support adsorbant	C ₀ (mg/l)	Jaune Basique 28		Vert malachite	
		K _d	R ²	K _d	R ²
CIME-AI	10	1,005	0,98	1,14	0,99
	50	5,506	0,97	7,91	0,99
	100	10,234	0,99	10,96	0,99
AC	100	2,104	0,98	15,02	0,99
CIMP-AI	100	20,984	0,99	2,26	0,98

D'une façon globale, le modèle de diffusion ne permet pas une bonne approche de la totalité des courbes. Seuls des domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec $t^{1/2}$.

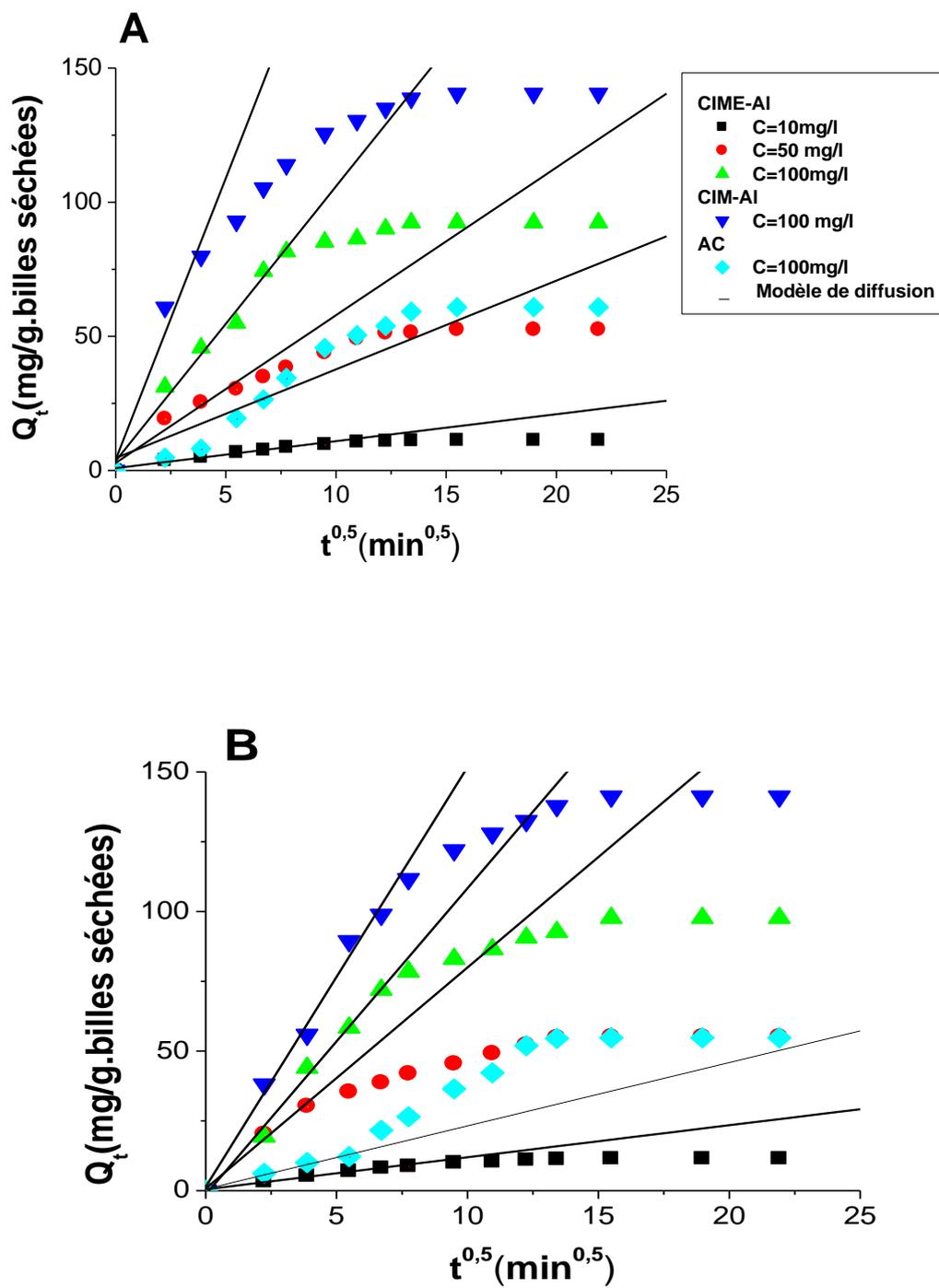


Figure 3.6: Application du modèle de diffusion intra-particulaire dans l'adsorption des deux colorants sur les billes (AC, CIME-AI) et la poudre CIMP-AI.

(A) : JB28 ; (B) : VM

3.2.3. Isothermes d'adsorption

3.2.3.1. Résultats en systèmes monocomposés simples

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec une concentration initiale de 100 mg/L, à pH initiale et la température ambiante pour le vert malachite et le JB28.

Les Figures 3.7A et B représentent les isothermes d'adsorption sur les billes (CIME-A1 et AC) et l'argile pontée en poudre (CIMP-A1) pour les deux colorants. Ces isothermes sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption précédemment citées (chapitre 2.4.2). Les constantes caractérisant chacun des systèmes ont été déterminées et données au tableau 3.6.

D'une façon globale, l'examen de ces différentes isothermes d'adsorption montre qu'au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement. Ce sont des isothermes de type S dans la classification de Giles et al. [48] aussi bien pour le VM que pour le JB28. De plus, ces résultats montrent clairement que le JB28 est mieux adsorbé que le VM.

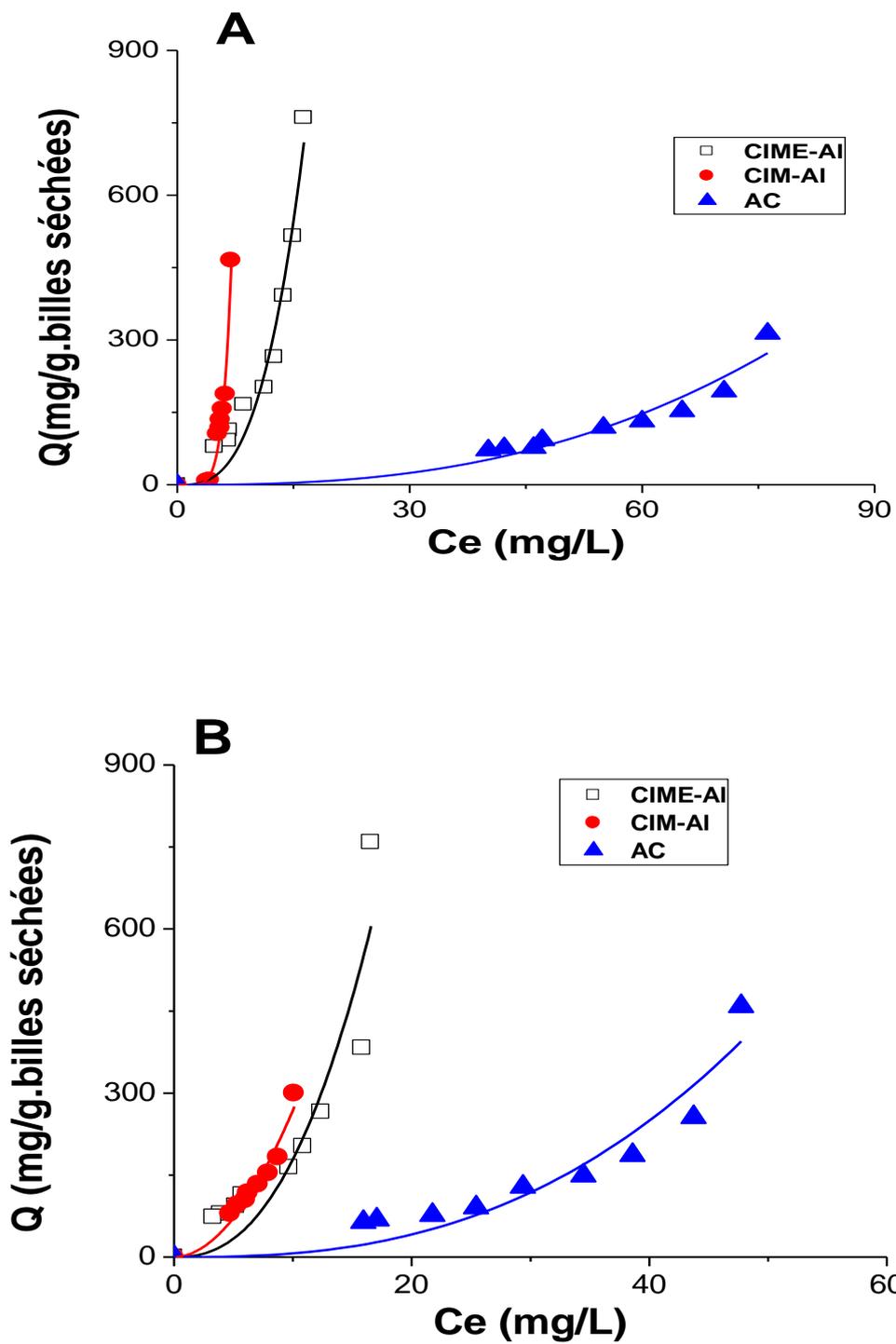


Figure 3.7: Isothermes d'adsorption des deux colorants sur les billes gélifées (CIME-AI , AC) et CIMP-AI , $T = 22^{\circ}\text{C}$, $r=3$ et $\text{pH} = 6,1$ et $C_0 = 100 \text{ mg/L}$.
 (A) : VM ; (B) : JB2

La Figure 3.8 permet d'apprécier les états et les couleurs des billes gélifiées à base d'argiles pontées et d'alginate après adsorption de VM et JB28.



Figure 3.8 : Photographies numériques des billes gélifiées.
(à droite): avant adsorption du VM et JB28 ; (à gauche) : après adsorption

3.2.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'analyse des isothermes modélisées a été effectuée en utilisant les ajustements basés sur des régressions non linéaires par emploi du logiciel Microcal (TM) d'origine (version 7.5, Microcal TM Origin software).

Les Figures 3.9A et B montrent les ajustements non linéaires des données expérimentales des équilibres par le modèle de Freundlich obtenue lors de l'adsorption des deux colorants (VM et JB28) par les billes gélifiées (CIME-AI et AC) et l'argile pontée en poudre (CIMP-AI). Les constantes caractérisant le modèle ont été déterminées et sont regroupées dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Paramètres des modèles de Freundlich

Supports Adsorbants	Colorants	Freundlich		
		K	1/n	R ²
CIME-AI	VM	0.167	3.02	0,95
	JB28	0.700	2.40	0,83
CIM-AI	VM	0.002	6.24	0,96
	JB 28	3.318	1.90	0,93
AC	VM	0.003	2.58	0,93
	JB 28	0.017	2.59	0,90

Au vu de ce Tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R² du modèle de Freundlich sont moyennement élevées. Celles-ci confirment, en effet, d'une part, la bonne corrélation de ces résultats avec les points expérimentaux et d'autre part l'accord avec le fondement du modèle de Freundlich qui implique une hétérogénéité de surface et/ou aux facteurs stériques voire électrostatiques quand le taux d'adsorption augmente avec la présence de sites relatifs aux alginates et à l'argile pontée.

De plus, les valeurs de (1/n) relatifs au JB28 et au VM sont toutes supérieures à 1 (1/n >1). Ceci caractérise une isotherme de type S et indique généralement que les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative due aux attractions entre les molécules du soluté par les forces de Van der Waals).

3.2.4. Adsorption compétitive

3.2.4.1. Cinétique d'adsorption en mélange binaire

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant des mélanges des deux colorants à différentes concentrations initiales. Les courbes de la Figure 3.10 donnent l'évolution de la quantité adsorbée des colorants (VM et JB28) en fonction du temps pour différents rapports en concentrations massiques initiales.

On constate qu'à mesure que la concentration en JB28 augmente, la quantité adsorbée en VM diminue. On note toutefois que l'adsorption de VM est plus affectée par la présence de JB28. Les mêmes remarques sont notées dans le cas inverse.

De plus, il est à noter que l'affinité du JB28 envers les billes (CIME-Al) reste la plus élevée dans le système monocomposé par rapport à celle de VM.

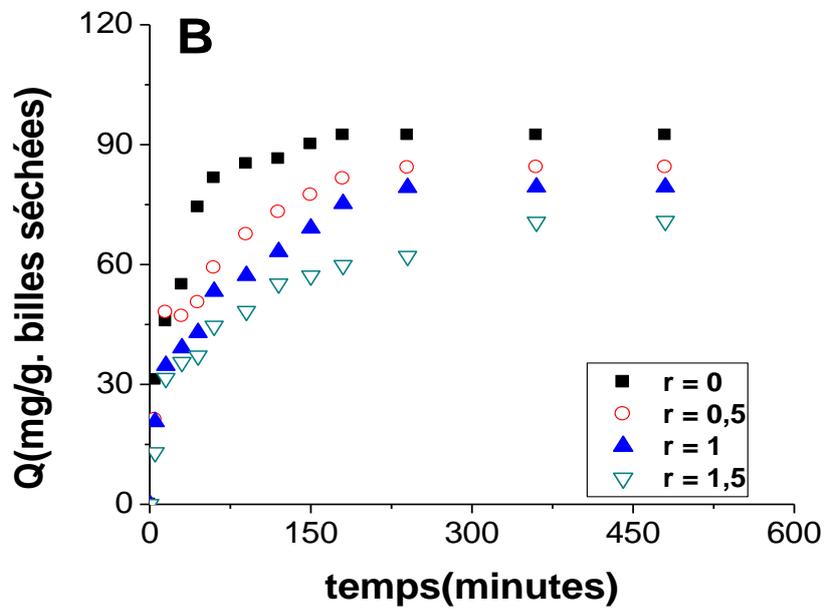
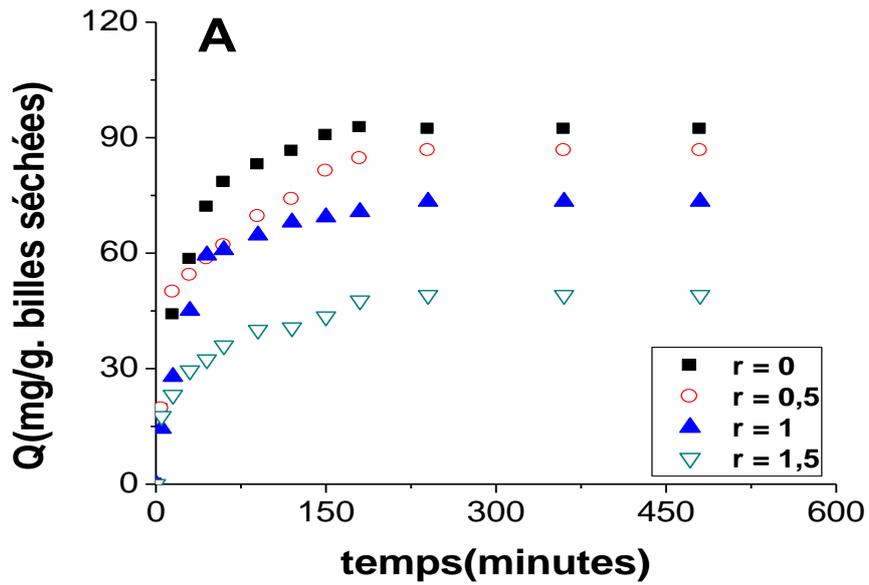


Figure 3. 9 : Cinétiques d'adsorption des colorants pour différents rapports en concentrations initiales.

(A): la concentration de vert malachite est constante (100 mg/L) et on fait varier la concentration de jaune basique.

(B) : la concentration de jaune basique est constante (100 mg/L) et on fait varier la concentration de vert malachite

3.2.4.2. Isothermes d'adsorption en mélange binaire

Les résultats des isothermes d'adsorption en mélanges binaires du couple (JB28/VM) sont donnés sur les Figures 3.11A et B traduites par des courbes exprimant les quantités adsorbées $Q(\text{mg/g})$ en fonction de la concentration résiduelle $C_e (\text{mg/L})$.

Dans cette partie, nous avons effectué des tests d'adsorption du couple $r = (\text{JB28/VM})$ en mélanges binaires sur les billes (CIME-Al) en étudiant les effets du rapport massique r ($r = 1/2, 1, 2$ et $3/2$) en maintenant identique la concentration initiale de chaque colorants (100 mg/L). L'objectif étant de suivre la compétition éventuelle des deux colorants envers les mêmes sites d'adsorption.

D'une manière générale, les résultats obtenus montrent que pour tous les rapports massiques utilisés ($r = \text{JB28/VM}$), les capacités d'adsorption en système binaire restent inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en systèmes monocomposés simples. Le même phénomène est observé pour le Vert Malachite (Figure 3.9A) à l'exception du rapport $r = 1/2$ où la capacité d'adsorption du VM a diminué légèrement.

Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des colorants en systèmes binaires semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même type de billes gélifiées (CIME-Al).

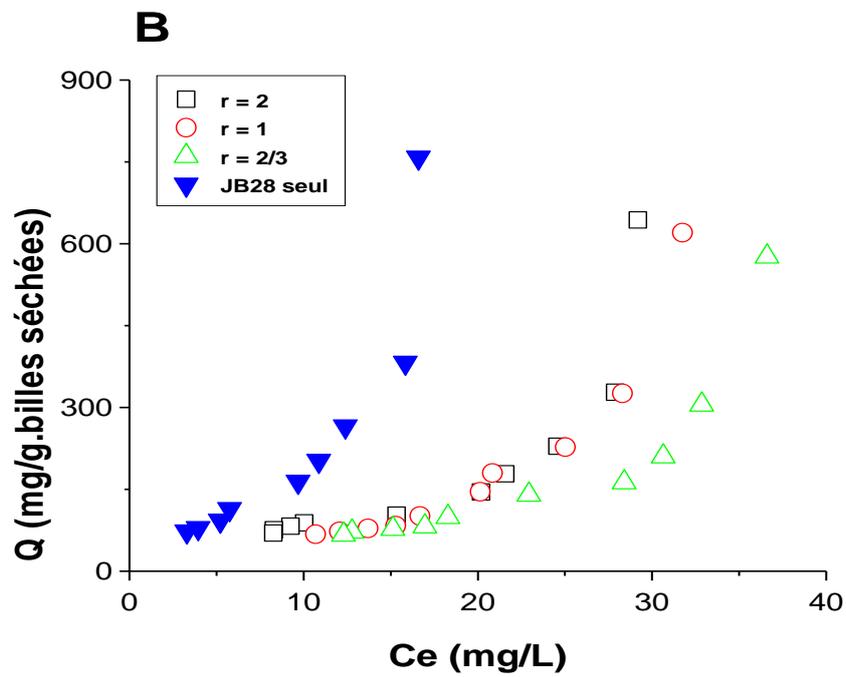
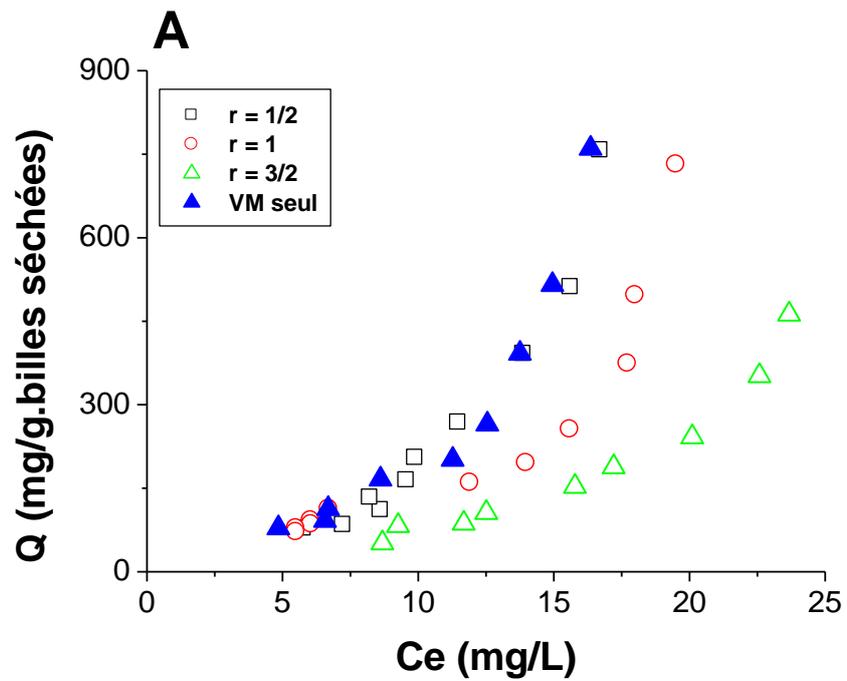


Figure 3.10 : Isothermes d'adsorption du JB28 en mélanges binaires à pH= 6,7 sur des billes gélifiées CIME-Al. (A) : VM ; (B) : JB28.

3. 2. 4. 3. Modélisation de l'adsorption compétitive

3. 2. 4. 3.1. Modèle de Freundlich modifié

Les constantes de la compétition estimées à partir des résultats de modélisation des isothermes en utilisant la méthode de la régression non-linéaire sont résumées dans le Tableau 3.7 et 3.8. Ces constantes donnent des informations sur la capacité d'adsorption relative à chaque espèce dans le système binaire étudié.

D'une façon globale, les résultats obtenus montrent clairement que les valeurs du coefficient d'interaction a_{12} correspondant à l'inhibition de l'adsorption du VM en présence du deuxième soluté JB28 sont généralement faibles pour l'ensemble des rapports massiques JB28/VM employés. Ceci confirme la grande affinité du VM envers les billes gélifiées (CIME-AI).

En comparant les valeurs expérimentales obtenues avec celles calculées par le modèle de Freundlich modifié (Sheindorf–Rebhun– Sheintuch) (Figure 3.10A et 3.10B), nous pouvons prétendre que le modèle de Freundlich modifié décrit et d'une manière acceptable l'adsorption des deux solutés JB28 et VM vis-à-vis des billes gélifiées (CIME-AI).

Tableau 3.7 : Paramètres de Freundlich modifié obtenus pour les différents rapports massiques du JB28.

Support adsorbant	Rapport $r = \text{JB28/VM}$	VM		
		a_{11}	a_{12}	R^2
CIME-AI	1/2	0.7646	0.1102	0.97
	1	0.6163	0.0307	0.90
	3/2	0.3129	0.0369	0.97

Tableau 3.8 : Paramètres de Freundlich modifié obtenus pour les différents rapports massiques du VM.

Support adsorbant	Rapport $r = \text{JB28/VM}$	JB28		
		a_{21}	a_{22}	R^2
CIME-Al	2/1	0.3320	$5.25 \cdot 10^{-8}$	0.80
	1	0.2978	$2.56 \cdot 10^{-6}$	0.92
	2/3	0.2116	$2.68 \cdot 10^{-8}$	0.86

a_{12} : représente le coefficient de compétition du VM en présence du JB28.

a_{21} : représente le coefficient de compétition du JB28 en présence du VM.

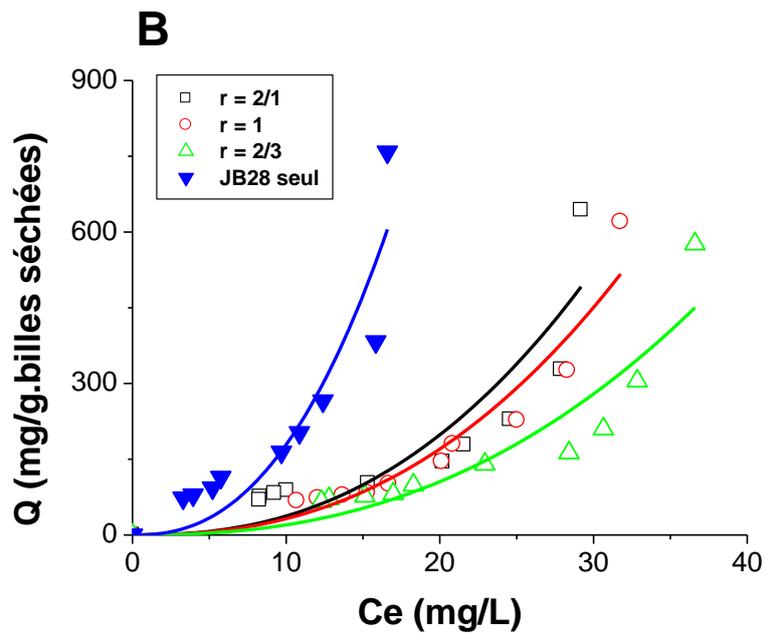
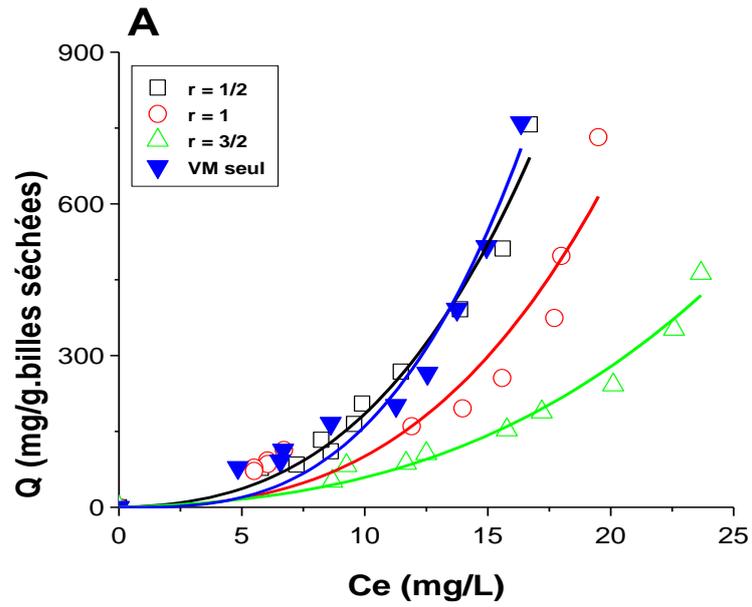


Figure 3.10 : Modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants en mélange binaire sur les billes (CIME-Al) en utilisant le modèle de Freundlich modifié par Sheindorf à pH =6,7 ; (A) : VM ; (B) : JB28

Conclusion

L'objectif principal de cette étude a été de tester l'efficacité des billes gélifiées à base d'argile pontée et d'alginate (CIME-AI) dans l'adsorption compétitive d'un mélange binaire de deux colorants (Jaune basique JB28 et vert malachite VM).

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

- * Les capacités d'adsorption des deux colorants (JB28 et VM) augmentent avec l'augmentation du pH.

- * Les cinétiques d'adsorption des deux colorants, aussi bien, en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires révèlent des temps de pseudo- d'équilibre relativement courts de l'ordre de 240, 210 et 150 minutes respectivement sur les billes gélifiées (CIME-AI), l'argile pontée en poudre (CIMP-AI) et l'alginate de calcium (AC) .

- * Les cinétiques expérimentales en fonction de la concentration initiale sont globalement bien décrites par le modèle de pseudo-ordre 2 et la vitesse de rétention du JB28 est assez rapide par rapport au VM.

- * Le modèle de diffusion intra-particulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe. Seuls les domaines situés au début des courbes de cinétique montrent des variations linéaires avec $t^{1/2}$.

- * Les isothermes d'adsorption des deux colorants sur les billes gélifiées sont de type S. La modélisation mathématique nous a permis de conclure que le modèle de Freundlich s'applique bien aux points expérimentaux par rapport à celui de Langmuir.

- * En mélanges binaires, l'affinité de VM envers les billes gélifiées (CIME-AI) est plus élevée par rapport à celle de JB28.

- * Le modèle de Freundlich modifié par Sheindorf ajuste de façon acceptable les phénomènes d'adsorption compétitive.

Perspectives

A la fin de cette étude, nous proposons de poursuivre cette étude en effectuant les travaux suivant

- Etude de l'adsorption compétitive de mélanges tertiaires.
- Adsorption en systèmes monocomposés simples et en multicomposés sur les billes gélifiées **séchées**
- Essais de régénération des billes gélifiées usées à travers les phénomènes de désorption.

REFERENCES

1. Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L. “ Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température ”. *Rhéologie*. (2), (2002), 46-51.
2. Diliiana, D. S. “ Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water Thèse de l'Université Louis Pasteur, (2004), Strasbourg I Et de l'Université de Sofia ”. St. Kliment Ohridsky."
3. Mackie, W. and Preston R. D. “ Cell wall and intercellular region polysaccharides. In : Sreewart WDP, editor. *Algal physiology and biochemistry*. Oxford, UK : Blackwell Scientific Publications ”. (1974), 58-64.
4. Percival, E. G. V. and McDowell R. H. “ Chemistry and Enzymology of Marine Algal polysaccharides ”. London. UK : Academic press. (1967).
5. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. “ Alginate based new materials International ”. *Journal of Biological Macromolecules*, 21, p. 47-55,1997.
6. Algorithme n° 55 3ème trimestre 2001 p 5 Dossier: “ Les alginates: hydrocolloïdes incontournables dans la fabrication des produits alimentaires restructurés ”..
7. Desprairies M. Société Degussa- texturant systems. “ Les hydrocolloïdes autres que l'amidon ”.. Septembre 2002
8. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. “ Alginate based new materials“. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21, p. 47-55,1997.
9. Colwell R.R., Pariser ER, Sinskey Anthony J. *Biotechnology of marine polysaccharides*. Proceedings of the third anual MIT Sea Grant College program lecture and seminar,1984
10. Aysun Ergene, Kezban Ada, Sema Tan, Hikmet Katırcıoğlu. “ Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies , (2009) .
11. Charlène Choroa, Franck Charmantray, Pascale Besse-Hoggan, Martine Sancelme, Angela Cincilei, Mounir Traïkia, Gilles Mailhot, Anne-Marie Delort. “ 2 Aminobenzothiazole degradation by free and Ca-alginate immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous* “. *Chemosphere* 75, (2009), 121–128.
12. Annadurai G., Juang R.-S and Lee D.-J. “ Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate ”. *Adv. Environ. Res.* V.6, (2002), 191-198.

13. Jodra, Y. F. Mijangos, “ Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels ”. *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 1851–1867.
14. Vincent Rocher., Jean-Michel Siaugue, Valérie Cabuil, Agnès Bee. “ Removal of organic dyes by magnetic alginate beads”. *Water Research.* (2008) 42. 1290 - 1298
15. Mouloud Lezehari, Jean-Philippe Basly, Michel Baudu, Omar Bouras. « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solution » *Colloids and: Physicochem. Eng. Aspects*, Volume 366, Issues 1-3, 20 August 2010, Pages 88-94
16. Caillère S., Henin S. et Rautureau M., “ Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2) ” Ed. Masson, (1982), Paris.
17. Laribi, S., Fleureau, J.M., Grossiord, J.L., and Kbir-Arighuib, N. “ comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays ” *Rheol. Acta.*, 44, (2005), 262-267.
18. Brindly G.W., Brown G., *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical society (1980).
19. Jouenne C.A., “ *Traité de céramique et matériaux minéraux* ” Ed. Septima (1990), Paris
20. Le Pluart L. “ *Nanocomposites époxyde/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux* ” thèse de doctorat, (2002), institut national des sciences appliquées de Lyon.
21. Krishna G. B., Susmita S. G. “ Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review ” *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 140, (2008), 114–131.
22. Bich. C., (2005), “ *Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure de cristallographique et activité pouzzolanique* ” thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon.
23. Figueras, F., “ *Pillared clays as catalysts* ”. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30, (1988), 457-499.
24. Klopogge, J.T., Frost, R.L., “ *Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite* ”. *Appl. Clay Sci.*, 15, (1999), 431–445.
25. Bouras. O., (2003) “ *Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation* ” thèse de doctorat, université de Limoges.
26. Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., “ *Adsorption of Co(II) from aqueous medium on natural and acid activated kaolinite and montmorillonite* ”, *Separation Sci Technol.*, 42, (2007), 3391-3418.

27. Jozefaciuk G, Bowanko G. "effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals" *Clays Clay Miner.*, 50, (2002), 771-783.
28. Christidis GE, Scott PW, Dunham AC. "Acide activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece" *Appl Clay Sci.*, 12, (1997), 329-347.
29. Vinod V. P. and T. S. Anirudhan. "Adsorption Behaviour of Basic Dyes on the Humic Acid Immobilized Pillared Clay ". *Water, Air, Soil Pollution.* 150, (2003), 1-4, 193 - 217.
30. Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays". *Journal of Hazardous Materials.* B119, (2005), 117 -124.
31. Shaobin.W et Ariyanto. *Journal of Colloid and Interface Science* (2007) Volume: 314, Issue: 1, Pages: 25-31
32. N. BarkaA, A. Assabbane, A. Nounah, A. Albourine Y. Ait-Ichou. " Dégradation photocatalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO₂-Supporté ". *Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B, Juin.* (2008), pp. 09-16
33. Omar Bouras, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu. " Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites ". *Applied Clay Science.* 50, (2010), 58–63.
34. Zermane, F., Bouras, O. , Baudu, M. , Basly, J.-P. " Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay ". *Journal of Colloid and Interface Science.* 350, (1), (2010), 315- 319.
35. Cheknane B. " Etude de la granulation de supports hydrophobes a base d'argiles pontées et de matériau inerte : Application a la mobilité et à l'adsorption dynamique ". Thèse de Doctorat, 2009. Université Saad Dahlab de Blida.
36. Bouras, O., Houari, M., Khala, H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite". *Toxico. Envi. Chemical.*, 70, (1999), 221-227.
37. Ho Y.S., Mackay G. " Pseudo-second order model for sorption processes ". *Process Biochemical.* (34), (1999), 451-465.
38. Weber, W.J., Morris, J.C, , "Kinetics of adsorption of carbon from solutions", *J, Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89 ,(1963) , 31-63.
39. Freundlich .H, (1909), *Kapillarchemie.* Akademische verlagshesellschaf, Leipzig, Germany.

41. Langmuir I., “the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, J. American Chemical Society., 40, (1918), 1361-1403.
42. Dastgheib, S.A., Rockstraw, D. A. “A systematic study and proposed model of the adsorption of binary metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells”. Carbon 40 (2002) 1853–1861.
43. Porter, J. F. McKay, G. Choy, K. H., “ The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory ”. Chemical Eng. Sci., 54, (1999), 5863-5885.
45. Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., A Freundlich-type multicomponent isotherm. J. Colloid and Interface Sci., 79, (1981), 136-142.
46. Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M. “Antagonistic Competitive Equilibrium Modeling for the Adsorption of Ternary Metal Ion Mixtures from Aqueous Solution onto Bagasse Fly Ash” Ind. Eng. Chemical. Res., 47, (2008), 3129-3137.
47. Lagoa. R., J.R. Rodrigues, “ Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake ”. Appl. Biochem. Biotechnol. 143, (2007), 115 - 128.
48. Giles, O., H., P. D’silva et A. Easton. “ A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm “ . Journal colloid, Inst. 47, (1974), p755.

Annexe (A)

PRODUITS ET APPAREILS

A.1. produits

- * Chlorure de sodium NaCl cristallisé purs (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- * Chlorure d'aluminium hydraté $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (95.0-101%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- * Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Marque PANREAC QUIMICA).
- *Alginate de sodium (marque PANREAC QUIMICA) de forte viscosité et de pureté 99% .
- *Chlorure de calcium hydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%) (Marque FLUKA QUIMICA).
- *Nitrate d'argent AgNO_3 (>99%) (Marque SELECTRA).

A.2.Appareils

- *Centrifugeuse (BAUJAHR de type : 00702.)
- *Pompe péristaltique (ACHTUNG)
- *pH mètre (EUTECH PH 510.)
- * Table oscillante (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).
- *Etuve (ICHOR salgatoryan).
- *Spectrophotomètre UV/VIS marque (SHIMADZU-1700).
- *Spectrographe infrarouge marque (SHIMADZU, série : FTIR-8900).

Annexe (B)

LISTE DES SYMBOLES

- a_{ij} : Coefficient de compétition (modèle de Freundlich multi composé).
- C_e : Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre. (mg/l)
- C_0 : Concentration initiale en adsorbat (mg/L)
- k_d est la constante de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2}$)
- K_F : Constante d'adsorption de Freundlich (mg/l).
- $K_i, 1/n$: représentent les constantes de Freundlich du composé i en systèmes mono composés simples ;
- K_1 : Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre (min^{-1})
- K_2 : Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
- Q_e (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre. (mg /g)
- Q_t : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t (mg /g) .
- m : Masse d'adsorbant (g)
- m_0 : masse initiale des billes humides en g.
- m_f : masse finale des billes séchées en g.
- t : temps (minute)
- V : Volume de la solution (L)
- $X\%$: Teneur en eaux.

Liste des abréviations

- CIMP-Al : Complexes -inorgano-montmorillonite pontée a l'aluminium en poudre.
- CIME-Al : Complexes -inorgano- montmorillonite pontée a l'aluminium encapsulé.
- JB28 : Jaune basique 28.
- VM : Vert malachite
- AC : alginate de calcium

Annexe (C)

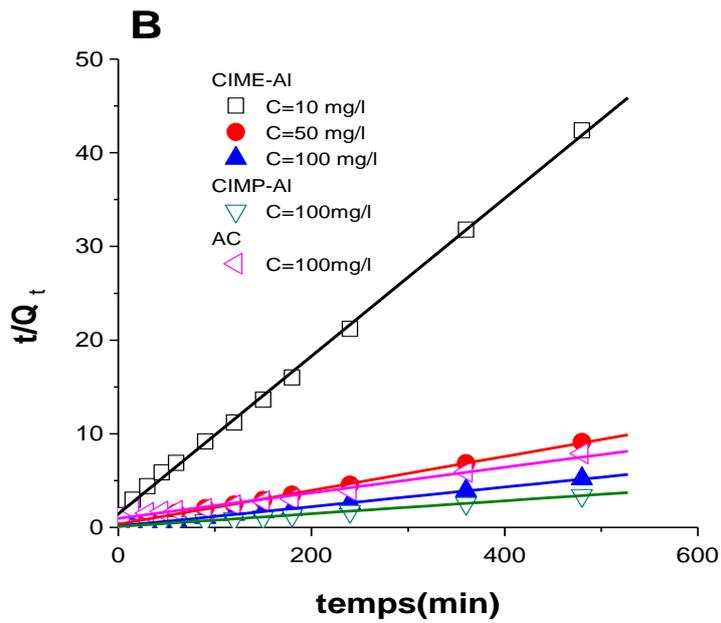
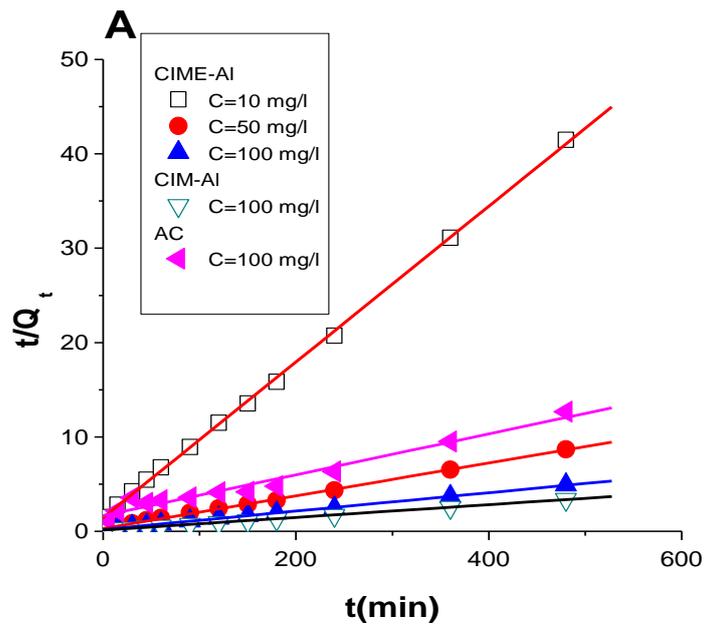


Figure 1 : Modélisation des cinétiques d'adsorption des deux colorants sur différents supports par le modèle pseudo-ordre 2. (A) : VM et (B): JB28.

Annexe (D)

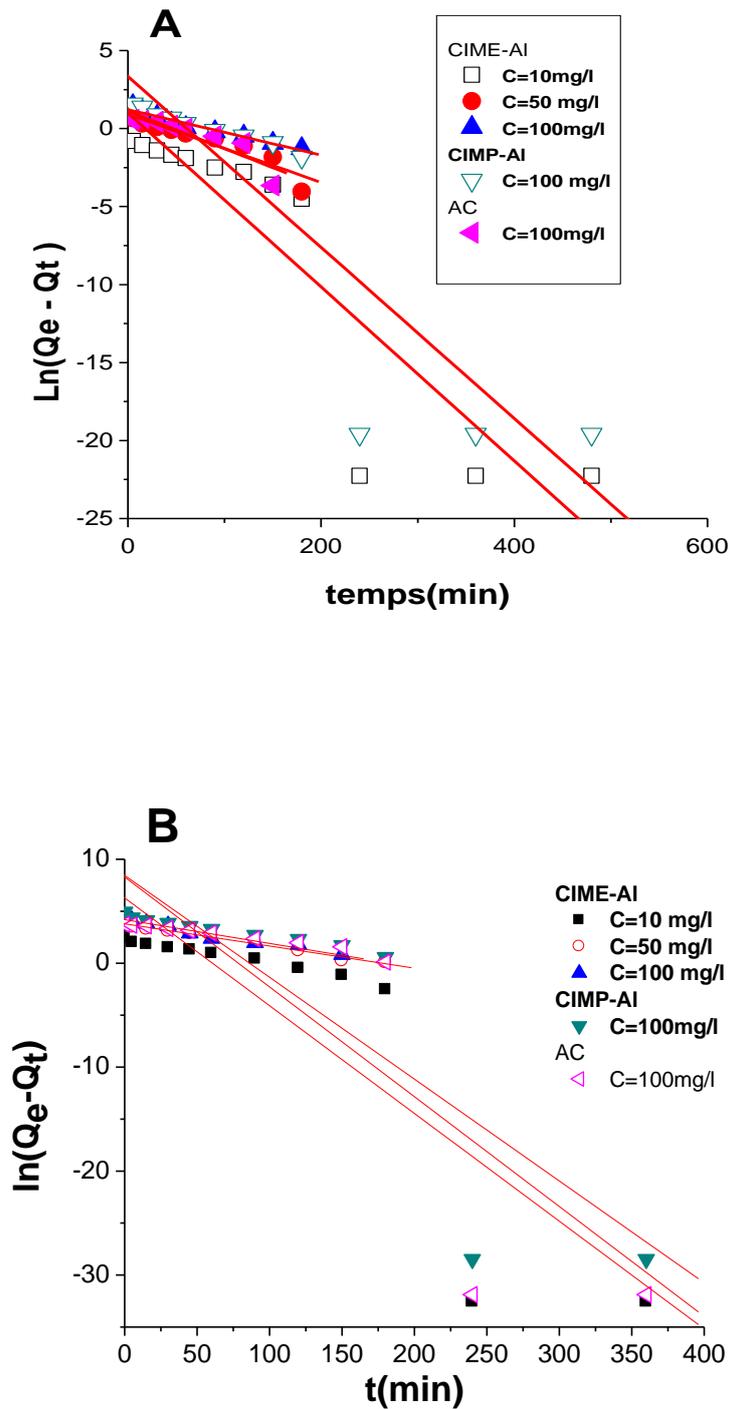


Figure 2 : Modélisation des cinétiques d'adsorption des deux colorants sur différents supports par le modèle pseudo-ordre 1. (A) : VM et (B): JB28.